

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA STROJNÍ
KATEDRA MATERIÁLU



Studijní program: 2341 B Strojírenství
Studijní obor: 3911R018 Materiály a technologie
Zaměření: Materiálové inženýrství

**Modifikace plniv kompozitních materiálů pomocí
atmosférického plazmatu.**

**Modification of fillers composite materials by atmospheric
plasma**

KMT – B – 194

Marek Kovář

Vedoucí práce: Ing. Pavlína Hájková, Ph.D.
Konzultant: Ing. Aleš Kolouch, Ph.D.

Rozsah práce

Počet stran: 69

Počet obrázků: 57

6. 1. 2012



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta strojní

Katedra materiálu

Studijní rok: 2011/12

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Jméno a příjmení	Marek K O V Á Ř
studijní program	2341 B Strojírenství
obor	Materiály a technologie
zaměření	Materiálové inženýrství

Ve smyslu zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách se Vám určuje bakalářské práce na téma:

Modifikace plniv kompozitních materiálů pomocí atmosférického plazmatu.

Zásady pro vypracování:

(uveďte hlavní cíle bakalářské práce a doporučené metody pro vypracování)

1. Seznamte se s problematikou plasmových úprav materiálů a s problematikou povrchové energie.
 2. Proved'te modifikaci skelné, čedičové a uhlíkové tkaniny pomocí studeného atmosférického bariérového výboje (DBD)
 3. Sledujte a vyhodnot'te změnu smáčivosti jednotlivých materiálů v závislosti na době úpravy.
 4. Charakterizujte vliv plazmatu na strukturu vláken pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM)
 5. Vyhodnot'te naměřené výsledky
-

- průvodní zpráva v rozsahu 25 - 40 stran
- přílohy


Seznam literatury (uveďte doporučenou odbornou literaturu):

- [1] Hájková, P.: Fotokatalytické účinky TiO₂ vrstev připravovaných plazmochemickou depozicí z plynné fáze (PECVD), diplomová práce TU v Liberci, 2008
- [2] Čech, J.: Porovnávací studium vlivů parametrů výboje na vlastnosti plazmatu koplanárního bariérového výboje, diplomová práce MU v Brně, 2006
- [3] Fridman, A.: Plasma Chemistry, Cambridge University Press, 2008, ISBN-13 978-0-511-39857-5
- [4] George E. Totten, Surface Modification and Mechanisms, Marcel Dekker, New York, 2005, ISBN 0-203-02154-10-203-02154-1

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Pavlína Hájková, Ph.D.

Konzultant bakalářské práce: Ing. Aleš Kolouch, Ph.D.




prof. Ing. Petr Louda, CSc.
vedoucí katedry


doc. Ing. Miroslav Malý, CSc.
děkan FS

V Liberci dne 11.11.2011

Platnost zadání diplomové práce je 15 měsíců od výše uvedeného data (v uvedeném lhůtě je třeba podat přihlášku ke SZZ). Termíny odevzdání diplomové práce jsou určeny pro každý studijní rok a jsou uvedeny v harmonogramu výuky.

Prohlášení

Byl(a) jsem seznámen(a) s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracoval(a) samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím bakalářské práce a konzultantem.

Datum

Podpis

PODĚKOVÁNÍ:

Na tomto místě bych velice rád poděkoval vedoucí mé bakalářské práce Ing. Pavlíně Hájkové, Ph.D. za vstřícné vedení, odborné rady, věnovaný čas a vynaloženou energii.

Dále bych poděkoval firmě MSV SYSTEMS CZ, s.r.o. za poskytnutí zařízení a realizace experimentu.

Dále bych touto cestou rád poděkoval lidem z Výzkumného ústavu anorganické chemie v Ústí nad Labem za provedení a odborné vyhodnocení výsledků při XRD a XRF analýze.

Velmi rád bych vyjádřil poděkování mým rodičům za toleranci a pochopení v těžkých chvílích, a také podporu při dosavadním studiu, bez které by tato práce nikdy nemohla vzniknout.

Anotace

V této práci byl studován vliv studeného atmosférického bariérového výboje na textilní tkaniny. Jako vzorky pro experiment bylo použito skleněné, čedičové a uhlíkové tkaniny.

Cílem této práce bylo vyvolání chemických reakcí na povrchu vybraných tkanin pomocí DBD plazmatu a zkoumání zvýšení smáčivosti při různých délkách modifikace a vlivu doby stárnutí na upravenou tkaninu.

Poškození povrchu vláken bylo zjišťováno pomocí SEM elektronové mikroskopie. Chemické složení a charakter vzorků bylo ověřeno pomocí XRF a XRD analýzy.

Klíčová slova: atmosférický bariérový výboj (DBD), hydrofilita, uhlíkové vlákno, čedičové vlákno, skleněné vlákno, zpracování tkanin v plazmatu

Annotation

In this thesis there was studied the influence of cold atmospheric barrier discharge on the textile fabrics. As the samples for the experiment were used glass, basalt and carbon fabrics.

The aim of this thesis was to induce chemical reactions on the surface of selected fabrics using DBD plasma and research of increase wettability according to various lengths of modification and influence of aging period on the modified fabric.

Damage on the surface of fibers was examined using SEM electron microscope. Chemical composition and character of the samples was verified using XRF and XRD analysis.

Key words: atmospheric barrier discharge (DBD), hydrophilicity, carbon fiber, basalt fiber, glass fiber, treatment of fabric in plasma

Seznam zkratek

DBD	Dielectric Barrier Discharge; systém pro atmosférický bariérový výboj s elektrodami oddělenými dielektrikem
RTG	Rentgenové záření (cca 0,001-10 nm)
UV	Ultrafialové záření (10-400 nm)
XRD	Rentgenová difraktografie
XRF	Fluorescenční spektroskopie
Al_2O_3	oxid hlinitý (korund)
CaO	oxid vápenatý
Cr_2O_3	oxid chromitý
Fe_2O_3	oxid železitý
K_2O	oxid draselný
-M	hydroxylová skupina (M= Si, Al)
MgO	oxid hořečnatý
MnO_2	oxid manganičitý
Na_2O	oxid sodný
-OH	hydroxylová skupina
P_2O_5	oxid fosforečný
SiO_2	oxid křemičitý
SO_3	oxid sírový
TiO_2	oxid titaničitý
V_2O_5	oxid vanadičný

1. Teoretické část.....	10
1.1 Plazma.....	10
1.1.1 Definice a rozdělení plazmatu.....	10
1.1.1.1 Definice plazmatu.....	10
1.1.1.2 Základní vlastnosti plazmatu.....	10
1.1.1.3 Rozdělení plazmatu.....	11
1.1.2 Generace plazmatu.....	12
1.1.3 Charakterizace a klasifikace dielektrických bariérových výbojů.....	13
1.1.3.1 Rozdělení dielektrických bariérových výbojů.....	13
1.1.3.2 Buzení difuzního (homogenního) plazmatu za atmosférického tlaku.....	15
1.1.3.3 Mechanismus buzení výbojů za atmosférického tlaku.....	16
1.2 Textilie.....	19
1.2.1 Skelná tkanina.....	19
1.2.1.1 Složení.....	19
1.2.1.2 Typy vláken.....	19
1.2.1.3 Mikrostruktura skleněného vlákna.....	21
1.2.1.4 Vazba skleněných tkanin.....	22
1.2.2 Čedičová tkanina.....	23
1.2.2.1 Čedičová vlákna.....	23
1.2.2.1.1 Výroba čedičových vláken.....	24
1.2.2.1.2 Vlastnosti čedičových vláken.....	25
1.2.3 Uhlíková tkanina.....	25
1.2.3.1. Základní informace o uhlíku.....	25
1.3 Energie povrchu.....	28
1.3.1 Hydrofilita a hydrofobita.....	28
1.3.1.1 hydrofilita.....	28
1.3.1.2 hydrofobita.....	29
1.3.1.3 Zjišťování hydrofility a hydrofobicity.....	29
1.3.2 Povrchové napětí.....	30
1.4 Elektronová mikroskopie.....	31
1.4.1 Transmisní elektronový mikroskop (TEM).....	32
1.4.2 Skenovací elektronový mikroskop (SEM).....	32
1.4.4.1 Detektory SEM.....	33

1.4.3 Využití elektronového mikroskopu	33
1.5 Rentgenová difraktoografie (XRD).....	33
1.6 Rentgenová fluorescenční analýza (XRF)	35
2. Experimentální část	37
2.1 Modifikace textilií.....	37
2.2 Kapková metoda.....	38
2.3 Použité substráty	40
3. Výsledky a diskuze	42
3.1. Plazmová modifikace skelné tkaniny.....	42
3.1.1. Hodnocení SEM, XRD a XRF skelné tkaniny	46
3.1.1.1. XRD a XRF	46
3.1.1.2. SEM	47
3.2. Plazmová modifikace čedičové tkaniny.....	49
3.2.1. Hodnocení SEM, XRD a XRF čedičové tkaniny	54
3.2.1.1. XRD a XRF	54
3.2.1.2. SEM	56
3.3. Plazmová modifikace uhlíkové tkaniny	58
3.3.1. Hodnocení SEM, XRD a XRF uhlíkové tkaniny	62
3.3.1.1. XRD a XRF	62
3.3.1.2. SEM	63
4. Závěrečná diskuze dosažených výsledků a poznatků	65
5. Použitá literatura	67

1. Teoretická část

1.1 Plazma

1.1.1 Definice a rozdělení plazmatu

1.1.1.1 Definice plazmatu

Dle definice [1] je plazma kvazineutrálním plynem nabitých a neutrálních částic, který vykazuje kolektivní chování a splňuje tři základní podmínky formulované níže. Plazma je též často označováno jako čtvrté skupenství hmoty. Je to plyn tvořený nabitými částicemi, jako jsou elektrony a kladné i záporné ionty vzniklé ionizací atomů a molekul plynu, a neutrálními částicemi [2].

Kvazineutralitu plazmatu, neboli rovnost počtu kladně a záporně nabitých částic v plazmatu, lze nejlépe vyložit pomocí Debyeovy-Hückelovy teorie formulované pro silné elektrolyty [3]. Budeme uvažovat homogenní plazma tvořené elektrony a kladnými ionty bez působení vnějšího pole, které mají stejnou koncentraci rovnou n_0 . Vložíme-li nyní do takového plazmatu nepohyblivý náboj q , dojde k prostorovému přerozdělení nábojů (přerozdělení prostorového náboje) vlivem elektrostatické interakce mezi vloženým nábojem q a nabitými částicemi plazmatu. Nesouhlasné náboje budou přitahovány do blízkosti vloženého náboje q a souhlasné náboje budou odpuzovány. Plazma v okolí vloženého náboje se tak polarizuje a dochází k odstínování pole vloženého náboje q [2].

1.1.1.2 Základní vlastnosti plazmatu

V předchozí sekci jsme hovořili o plazmatu z hlediska prostorového náboje, resp. kolektivního chování částic tvořících plazma. Vzhledem k obrovskému počtu jednotlivých částic (zvláště při vysokých tlacích, kdy v 1 cm^3 plynu za standardních podmínek je počet částic v řádu 10^{19}) se ukazuje jako nezbytné použití metod statistické fyziky na popis chování takto rozsáhlého systému [2, 3, 4]

V plazmatu výbojů dochází ještě k další významné interakci plazmatu – interakci se stěnami výbojky. Na rozhraní plazmatu a stěn výbojky dochází k významnému narušení homogenity, kvazineutrality a izotropnosti plazmatu. Vlivem

rozdílných pohyblivostí elektronů a iontů v plazmatu se stěny výbojky (jsou-li tvořeny dielektrikem, nebo elektricky izolované od okolí) nabíjí záporně na tzv. plovoucí potenciál a dochází tak ke vzniku dodatečného elektrického pole, které naruší kvazineutralitu a izotropnost plazmatu v blízkosti povrchu výbojky. Dochází ke vzniku stěnové dvojvrstvy, z níž jsou elektrickým polem stěn odpuzovány elektrony. Naopak kladné ionty jsou do této oblasti vtahovány a urychlovány směrem ke stěně. Takto získávají dodatečnou kinetickou energii a mohou tak vstupovat do plazmochemických reakcí s povrchem stěny [2].

Interakce nabitých částic se stěnami výbojky, např. jejich rekombinace na povrchu stěn, určuje též profil koncentrace nabitých částic v objemu plazmatu, který je de facto určen řešením rovnice difuze, jakožto parciální diferenciální rovnice, pro konkrétní počáteční a okrajové podmínky dané konfigurací výbojky. V obecnosti lze najít konkrétní řešení pouze numericky, pouze pro konkrétní jednoduché geometrie výbojky a zjednodušující předpoklady má tato rovnice řešení analytické [2].

1.1.1.3 Rozdělení plazmatu

Z hlediska fyzikálních parametrů můžeme plazma rozdělit dle několika kritérií [2, 3,5]:

- stupně ionizace - tj. poměru počtu ionizovaných částic k neutrálním částicím, typicky od 10⁻⁶ % do 100 %
- teploty plazmatu
 - vysokoteplotní ($T > 10^6$ K)
 - nízkoteplotní ($T < 10^6$ K), tuto ještě dále dělíme na:
 - horké plazma - $T > 1000$ K
 - studené plazma - $T < 1000$ K, zpravidla 10² K
- z hlediska termodynamické rovnováhy:
 - plazma v tepelné rovnováze - thermal equilibrium - tj. všechny částice v plazmatu mají stejnou teplotu [2].
 - nerovnovážné plazma - non-equilibrium - teploty částic se liší, typicky mají rychlé elektrony vysokou teplotu a pomalé těžké ionty nízkou [2].
- tlaku plazmatu - dle tlaku dělíme plazma na:
 - nízkotlaké (s malou hustotou částic a nízkou srážkovou frekvencí a tedy dlouhými volnými drahami částic)

- vysokotlaké - např. atmosférické - (s vysokou hustotou částic i srážkovou frekvencí a tedy velmi krátkými volnými drahami částic) [2].
- dle budícího pole - to může být stejnosměrné, pulzní, nebo střídavé, které můžeme dále rozdělit na nízkofrekvenční, radiofrekvenční, mikrovlnné, ... [2].

1.1.2 Generace plazmatu

V pozemském prostředí se plazma vyskytuje jen ve formě atmosférických výbojů (blesky, jiskry), popř. v ionosféře. Země patří mezi asi 1 % hmoty vesmíru, který není v plazmatickém stavu. Ve vzduchu při pokojové teplotě je poměr iontů a neutrálů asi $1 : 1^{122}$ [1, 2].

Abychom získali v pozemských podmínkách plazma, tj. ionizovaný plyn splňující podmínky definované výše, je nutné dodat částicím neutrálního plynu dostatečné množství energie k jejich ionizaci, tj. k odtržení jednoho, nebo více elektronů z obalu atomu (molekuly) [2].

K dodání ionizační energie částicím plynu může dojít v jednom, nebo více krocích. Částice tedy může být ionizována během jediné interakce, nebo je při ní jen excitována a při následných interakcích pak může být opět excitována, popř. ionizována. Hlavními interakcemi, při nichž je částicím předávána energie jsou vzájemné srážky částic, interakce částic s fotony záření nebo pole [2].

Nejjednodušším způsobem dodání ionizační energie plynu je jeho ohřátí (např. skrze exotermní reakce - plamen svíčky). Díky tomu, že se rychlosti částic plynu řídí rozdělovací funkcí (např. Boltzmannovou), roste s rostoucí teplotou koncentrace částic, jejichž kinetická energie je dostatečně vysoká pro ionizační/excitační srážky. Podíl ionizovaných částic v plazmatu ku částicím v základním stavu se bude s rostoucí teplotou zvyšovat a jde-li o plazma v termodynamické rovnováze bude se řídit tzv. Sahovou rovnicí. Další možností generace plazmatu je využití vnějšího pole (např. elektrického) k urychlování nabitých částic. Díky ionizaci vysoce energetickými fotony kosmického záření se v plynu vždy najde alespoň jeden zárodečný pár elektron-iont, který je možno urychlovat. Bude-li urychlovací napětí větší než tzv. zápalné napětí, dojde k elektrickému výboji v plynu, který v místech, kde hořel, vybudí plazma. Mezi nejdůležitější podmínky ovlivňující zapálení výboje, resp. zápalné napětí, patří zejména složení plynu, v němž má být výboj zapálen, dynamický stav plynu (tj. je-li plyn v klidu, nebo proudí-li výbojovým prostorem), geometrie výbojky - tj. zejména

rozložení budícího (elektrického) pole a materiálové vlastnosti výbojky - jejich stěn a budících elektrod [2].

1.1.3 Charakterizace a klasifikace dielektrických bariérových výbojů

1.1.3.1 Rozdělení dielektrických bariérových výbojů

Dielektrický bariérový výboj (DBD - dielectric barrier discharge) je výboj buzený v prostoru mezi výbojovými elektrodami, z nichž alespoň jedna z nich je pokryta dielektrickou vrstvou. Tento typ výboje je tedy buzen střídavým nebo pulzním napětím. Z hlediska obvodové analýzy tvoří výbojové uspořádání DBD kondenzátor připojený ke svorkám budícího zdroje. Jeho kapacita limituje množství přeneseného náboje a brání tak přechodu výboje do oblouku.

DBD je velmi krátce trvající výboj (typicky v řádu desítek ns), budící nízkoteplotní nerovnovážné plazma s vysokou střední energií elektronů. DBD může být buzen v širokém rozsahu tlaků. V průběhu výboje dochází k ukládání náboje na povrchu dielektrické bariéry, což má za následek zmenšení elektrického pole ve výbojovém prostoru a spolu s limitovaným množstvím přeneseného náboje vede k zániku výboje. Elektrony plazmatu výboje s energiemi typicky 1–10 eV účinně generují nabitě a excitované částice a radikály a dávají tak plazmatu dielektrických bariérových výbojů výhodné vlastnosti pro aplikace v plazmové chemii aj.

Na vlastnosti výboje mají vliv zejména geometrická konfigurace výbojového prostoru a elektrod, dále pak materiálové vlastnosti dielektrické vrstvy (chemické složení a čistota vrstvy, morfologie povrchu, porozita, dielektrické vlastnosti), pracovní plyn a velikost a frekvence budícího napětí [2, 6, 7, 8].

Dielektrické bariérové výboje můžeme uspořádat do tří nejvýznamnějších kategorií a to z hlediska vzájemné prostorové konfigurace elektrod, dielektrické bariéry a výbojového prostoru. Rozlišujeme tyto tři základní typy DBD (viz. Obr. 1).

Objemový bariérový výboj

Objemový bariérový výboj (volume discharge – VD) – konfigurace elektrod VD je taková, aby mezi elektrodami, z nichž alespoň jedna je pokryta dielektrickou vrstvou, vznikl ohraničený výbojový prostor – mezera, oddělující úplně elektrody a na

nich nanesené dielektrické bariéry. Výboj pak hoří v objemu mezi elektrodami a dotýká se elektrod (dielektrických bariér) pouze ve dvou bodech – na začátku a na konci výbojového kanálu [2].

Povrchový výboj

Povrchový výboj (surface discharge – SD) – konfigurace elektrod a dielektrické bariéry SD je následující. Na planární elektrodě (inducing electrode) je nanesena dielektrická vrstva, na které je umístěna výbojová elektroda (např. drát, pásek) tak, aby měla ”spodní“ indukující elektroda přesah nad ”horní“ výbojovou a byla tak vytvořena oblast, kde elektrické pole klesá podél povrchu dielektrika. Výboj pak hoří po povrchu dielektrika. SD nemá ohraničenou délku výbojového prostoru [2].

Koplanární výboj

Koplanární výboj (coplanar discharge – CD) – v CD jsou výbojové elektrody uspořádány koplanárně, vloženy do dielektrické bariéry a touto bariérou zcela obklopeny. Výboj je buzen na povrchu dielektrické bariéry v ohraničeném mezelektrodovém prostoru [2].

Terminologie, jež v této práci používám, se řídí převážně dle prací [6] a [9]. Na mezinárodním vědeckém poli však není terminologie dielektrických bariérových výbojů ustálená a různé vědecké skupiny označují týž výboj různými termíny. A naopak je mnohdy v publikacích stejným termínem označováno více rozdílných fyzikálních entit. Jako příklad budiž označení dielektrických bariérových výbojů v inženýrské terminologii anglofonních zemí, kde se pro DBD užívá termínu ”corona discharge“, jenž je v české fyzikální terminologii vyhrazen odlišnému typu výbojů [2].



Obr. 1: Základní konfigurace DBD. Zleva doprava: objemový, povrchový a koplanární výboj.

1.1.3.2 Buzení difuzního (homogenního) plazmatu za atmosférického tlaku

Ačkoliv jsou dielektrické bariérové výboje známy a užívány již více než sto let, není mechanismus buzení těchto výbojů dosud spolehlivě popsán. Téměř do poloviny minulého století se soudilo, že dielektrický bariérový výboj za atmosférického tlaku musí být za všech okolností nehomogenní. Skutečně, základní mód, ve kterém jsou všechny druhy bariérového výboje za atmosférického tlaku buzeny, se nazývá tichý výboj (SD – silent discharge) nebo též filamentární výboj (FD – filamentary discharge). Tento výboj hoří v úzce lokalizovaném kanálu, nehomogenně mezi elektrodami. Mimo filamentárního výboje jsou známy ještě další módy hoření DBD. Prvním je homogenní výboj, který není lokalizován jako filamentární výboj, ale je rozestřený po celé ploše elektrody a vyplňuje celou oblast mezi anodou a katodou. Je přechodovým módem mezi filamentárním módem a třetím módem DBD – tzv. APGD (atmospheric pressure glow discharge), difúzním módem. Tento mód hoří rovněž delokalizovaně po celém povrchu elektrody, ale navíc vykazuje charakteristické prostorové rozvrstvení a vlastnosti podobné nízkotlakému doutnavému výboji [2].

Získání difuzního plazmatu za atmosférického tlaku je cílem mnoha vědeckých skupin, neboť vlastnosti takového plazmatu by měly rozsáhlé průmyslové využití. Ukazuje se však, že tato úloha je velmi obtížná pro jiné druhy pracovního plynu, než je helium, které je z ekonomického hlediska pro průmyslové aplikace nevýhodný. Pro čistý dusík, ale i pro vzduch, či čistý kyslík byla patentována řada uspořádání, dovolující buzení homogenního plazmatu. Velkou nevýhodou těchto řešení však je, že homogenní (difuzní) plazma není stabilní a naruší-li se velmi přísné podmínky pro homogenní režim výboje, přechází tento opět do nehomogenního filamentárního. Mezi kritické podmínky patří zejména čistota pracovního plynu, geometrie výbojového prostoru a elektrod a budící výkon - homogenní režim výboje je možno generovat pouze v úzkém rozsahu malých budících výkonů [2].

Důvodem, proč vlastnosti a mechanismy DBD, které by umožnily optimalizaci DBD, nejsou dosud spolehlivě vyřešeny, spočívá zejména v obtížném experimentálním zkoumání těchto výbojů a ve velmi složitých vazbách mezi výbojovou geometrií, vlastnostmi dielektrických vrstev a pracovního plynu, zejména pak jde o interakci aktivních částic plazmatu s povrchem dielektrické vrstvy. Typická doba trvání jednoho výboje je v řádu desítek nanosekund a to činí nároky na experimentální

uspořádání a vybavení velmi vysoké, ať už se jedná o metody osciloskopické, spektroskopické nebo optické, či jiné. Díky velkému počtu částic, interakcí a neznámých parametrů je obtížné také modelování a následná simulace těchto výbojů [2].

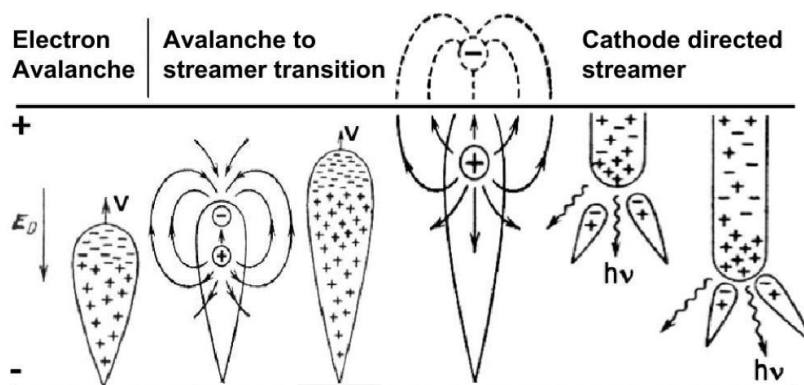
1.1.3.3 Mechanismus buzení výbojů za atmosférického tlaku

Na rozdíl od nízkotlakých výbojů, kde k popisu formování výboje a závislosti zápalného napětí na tlaku a vzdálenosti elektrod postačí Townsendova teorie a Paschenův zákon, u vysokotlakých výbojů má formování výboje zcela odlišný mechanismus a Paschenův zákon zde již neplatí. Mechanismus buzení výbojů za atmosférického tlaku je možné objasnit pomocí teorie streamerů [2, 3].

Přiložíme-li na výbojové elektrody vysoké napětí, dojde k lavinovitě ionizaci plynu mezi elektrodami. Představme si, že primární – zárodečný – elektron startuje v blízkosti katody. Pak elektronová lavina má tvar rotačního kužele a směřuje k anodě. Vlivem řádově vyšší pohyblivosti elektronů jsou elektrony koncentrovány v čele laviny, zatímco pomalé kladné ionty zůstávají rozmístěny rovnoměrně v místě svého vzniku. Lavina se směrem k anodě rozšiřuje vlivem příčné difuze elektronů. V pozdějších fázích vývoje se na rozšiřování začne podílet i prostorový náboj elektronů. Průměr nejširší části laviny je za atmosférického tlaku asi 0,1–1 mm. Malá rychlost kladných iontů má za následek, že potenciálová emise z elektrod nemá v této počáteční fázi na průraz (výboj) velký vliv. S prodlužováním laviny roste koncentrace elektronů v lavině natolik, že se začne projevovat vliv prostorového náboje elektronů a to jednak rozšiřováním laviny v příčném směru (vzhledem ke směru elektrického pole) a jednak zeslabením elektrického pole v lavině a naopak zesílením pole mezi čelem laviny a anodou. Po dopadu elektronů z čela vlny na anodu na ní elektrony zanikají a před anodou zůstává velký kladný prostorový náboj iontů. Toto pole se připočte k původnímu poli elektrod a současně se též naruší homogenita původního pole. V silném elektrickém poli se prudce zvýší ionizace plynu. V čele původní laviny se díky vysoké koncentraci elektronů tvoří kromě nabitých částic také excitované atomy, ionty a molekuly. Tyto při deexcitaci emitují vysoce energetické fotony vytvářející v okolí sekundární laviny. Tyto sekundární laviny se pak šíří směrem ke kladnému prostorovému náboji. Takto se šíří směrem ke katodě po dráze původní primární laviny tzv. streamer - útvar obsahující plazma. Konkrétně streamer šířící se ke katodě se

nazývá kladný streamer. Jeho poloměr je srovnatelný s poloměrem čela primární laviny, tj. 0,1–1 mm [2].

Streamer tedy změni původní homogenní elektrické pole na nehomogenní, ve kterém probíhají ionizační procesy o mnoho rychleji. Vyzařované fotony o vysoké energii zabezpečují, že čelo streameru se pohybuje ke katodě řádově rychleji než čela elektronových lavin, které se pohybují driftovou rychlostí elektronů. Tento proces ionizace se nazývá ionizační vlna. Vliv prostorového náboje tedy zásadně mění předpoklady Townsendovy teorie, přičemž vznikají komplikované vazby mezi elektrickým polem a rozložením koncentrace nabitých částic, které se velmi rychle vyvíjejí v čase. Protože absorpce emitovaných fotonů je náhodný proces i polohy sekundárních lavin vznikajících v okolí čela streameru jsou náhodné a to způsobuje lomený tvar dráhy streameru. Když se čelo kladného streameru dostane do blízkosti katody, vytváří se mezi ním a katodou silné elektrické pole. To je dáno vlastnostmi streameru tvořeného plazmatem, jehož vodivost je zatím ještě malá, ale chová se již jako vodič s velkým odporem, přenášející tak potenciál anody do blízkosti katody. Pole takto vzniklé je podstatně silnější než původní pole mezi elektrodami. Odpor kanálu streameru se dále zmenšuje s narůstajícím proudem elektronů ze sekundárních lavin a další ionizací v objemu streameru [2].



Obr. 2: Schematické znázornění průchodu primární laviny a vzniku streameru, znázorněny jsou i sekundární laviny. Časová osa plyne zleva doprava (znázorněn časový interval několika ns) [2, 10].

V okamžiku dotyku čela streameru s katodou je pole mezi nimi tak silné, že dochází k silnému lavinovitému nárůstu počtu elektronů vytržených z katody, resp. elektronů vzniklých fotoionizací. Takto se vytváří zárodek kanálu s vysokou vodivostí, který se rychlostí až 10^9 cm.s^{-1} šíří jako zpětná vlna k anodě. Za jejím čelem se vytváří

plazma s vysokou vodivostí. Podobně jako u katodového - kladného streameru dochází mezi anodou a zpětnou vlnou k nárůstu pole a následně i k intenzivní ionizaci. V okamžiku, kdy takto vytvořený tenký elektrický kanál dosáhne anody, proud kanálem prudce vzroste, což je doprovázeno ohřevem plynu v kanálu a jeho prudkou expanzí, pozorovatelnými jako silný záblesk doprovázený ostrým zvukem. De facto tak dojde ke zkratování obou elektrod a množství přeneseného náboje a energie je limitováno pouze kapacitou zdroje vysokého napětí a výbojových elektrod. Toto je situace, není-li mezi elektrody vloženo dielektrikum a výboj přechází v jiskru (obloukový výboj s krátkou dobou trvání). Vložení dielektrika mezi elektrody způsobí, že samotná výbojka se bude chovat jako kondenzátor, silně limitující množství přeneseného náboje a energie, takže výboj během několika desítek nanosekund zaniká. Tato doba je podstatně kratší než doba potřebná k přechodu výboje do jiskry a k tomuto přechodu tedy nedojde. Jestliže se při šíření primární laviny dosáhne kritické koncentrace elektronů dříve, než čelo laviny dosáhne anody, změní se lavina na streamer v prostoru mezi elektrodami. V tomto místě se elektrické pole v plazmatu zeslabí, v okolí naopak zesílí a tak se vytvoří podmínky pro rozvoj kladného streameru. Spolu s kladným streamerem se však vytváří i záporný streamer pohybující se k anodě. Sekundární laviny mají v tomto případě opačnou orientaci vzhledem k čelu streameru (zachovávají orientaci ke směru pole) a kladné ionty z nich kompenzují záporný prostorový náboj před čelem streameru. Ionizaci prostředí v případě záporného streameru zabezpečují elektrony unikající z jeho čela a na rozdíl od kladného streameru tak pro šíření záporného streameru není vznik sekundárních lavin potřebný [2].

Hovořili jsme zde o jisté kritické hodnotě koncentrace elektronů potřebné k přechodu primární laviny na streamer. Tedy podmínku, za které přejde ionizovaný plyn v lavině v plazma streameru. Pro tento účel se používá podmínka, kdy pole prostorového náboje se právě rovná nenarušenému poli mezi elektrodami. Z výsledků experimentů vyplynula hodnota kritické koncentrace řádově 10^9 elektronů, což se dá formulovat jako Meekova podmínka $\alpha(E_k)d \approx 20$, kde α je koeficient ionizace v poli E_k a d je mezelektrodová vzdálenost [2].

1.2 Textilie

1.2.1 Skelná tkanina

1.2.1.1 Složení

Skleněná vlákna mají silikátový základ (SiO_2). Vyrábějí se tažením taveniny směsi oxidů Si (s příměsí oxidů Al, Ca, Mg, Pb a B) s velmi malým podílem oxidů alkalických kovů Na a K. Potřebného průměru vláken se dosáhne dloužením proudu skla tekoucího tryskami (průměr trysky 1 mm) ve dnu zvlákňovací hlavy. Konečný průměr vlákna je dán rozdílem mezi rychlostí vytékání skloviny a rychlostí odtahování „monovláken“. Monovlákná se po povrchové úpravě (sizing) sdružují do pramene a navíjejí se na cívku. Sdružením pramenů vzniká roving (kabílek). V kompozitech jsou používána vlákna ze skloviny E, S, C (kyselinám odolná vlákna), ACR (vlákna odolná alkáliím), L vlákna (se zvýšeným obsahem olova a křemenná vlákna) [11].

1.2.1.2 Typy vláken

Vlákna typu E

Skleněná vlákna z E skloviny (tzv. bezalkalické vápenato-hlinito-borokřemičité sklo, sklo Eutal, eutektické složení s nejmenší teplotou tavení, sklo pro elektrotechniku) je nejlevnější (od 1,6 do 3,15 \$/kg) a přitom má dobré mechanické a elektrické vlastnosti (nevodivost, velký povrchový odpor, relativně malou relativní permitivitu (dříve dielektrická konstanta) při malých dielektrických ztrátách (relativní permitivita se pohybuje mezi 5,9 až 6,4, ztrátový činitel (tangens ztrátového úhlu) při frekvenci 1 MHz 0,0039) a poměrně dobrou odolnost proti hydrolýze (rozkladu v horké vodě) [11].

Vlákna typu S

Vlákna ze skloviny S mají větší podíl oxidu křemíku a hliníku a jsou dražší (jejich cena se pohybuje od 19 do 31,6 \$/kg), protože sklovina má větší teplotu tavení. Používají se většinou v kompozitech s epoxidovou matricí. Vlákna mají větší pevnost v tahu a větší modul pružnosti v tahu než standardní vlákna z E skla. Vlákna z S skla pod obchodním názvem ZenTron[®] vyrábí firma AGY [11].

Na základě skla S je možno získat nové biomateriály. HPBÔ jsou aktivovaná vlákna, vhodná pro dočasné implantáty. Jsou kompatibilní s řadou termoplastů, jako jsou polyaryletherketony (PAEK), polyetherimid (PEI) a polyfenylensulfid (PPS) [11].

Vlákna typu C

Vlákna ze skloviny C s vyšším podílem alkálií mají nižší teplotu měknutí, jsou méně pevná a jejich mechanické vlastnosti rychleji klesají s rostoucí teplotou. V prostředí obsahujícím kyseliny větší podíl alkalických prvků zlepšuje odolnost proti rozpouštění, v samotné vodě se však alkalické prvky rychle vyluhují [11].

Vlákna typu ACR (AR)

Pro alkalické prostředí jsou vhodná vlákna ze skloviny ACR. Sklovina je odolná vůči zásaditému prostředí (výroba střešních šablon s cementovým pojivem, tzv. „ekologický“ eternit). Pokud nejsou k dispozici, vyhovuje i E sklo [11].

Vlákna typu L

Vlákna ze skloviny L obsahují oxid olova. Olovo především zvyšuje nepropustnost vyrobeného laminátu pro rentgenové záření. Aplikace tohoto typu skla najdeme v lékařství, vědeckých přístrojích a ve vojenském [11].

Křemenná vlákna

Křemenná vlákna mají stejně nízkou relativní permitivitu jako polymerní aramidová vlákna, ale oproti nim mají o dva řády menší ztrátový činitel při vysokých frekvencích proudu, menší koeficient délkové roztažnosti, nulovou absorpci i menší adsorpci vlhkosti. Křemenná vlákna pro tepelné izolace mají oproti E vláknům vyšší tepelnou odolnost (teplota měknutí asi 980 °C). Výroba křemenných vláken spočívá v rozemletí čistého krystalického křemene a smísení s dalšími přísadami. Po roztavení je z taveniny taženo vlákno. Vlákno o průměru 9 µm stojí cca 220 \$/kg, vlákna většího průměru jsou levnější (při průměru 14 µm 130 \$/kg). Vedle tkanin a rohoží pro tepelné izolace se křemenná vlákna používají pro kryty radarů letadel, desky plošných spojů mobilních telefonů a počítačů (s kyanoesterovým pryskyřicemi) a pro vojenské letouny. K dispozici jsou také voštiny s křemennými vlákny (“quartz honeycomb”). Užití těchto

voštin v krytech radarů zaručuje výbornou prostupnost pro elektromagnetické vlny (vysokou „radioprůzračnost“) [11].

Dutá vlákna

Dutá skleněná vlákna jsou lehčí než plná, při stejné pevnosti a modulu pružnosti. Vyrábí se např. Steklovolokno JSC, Polotsk [11].

1.2.1.3 Mikrostruktura skleněného vlákna

O mikrostruktuře skleněných vláken je velmi málo poznatků vzhledem k jejich amorfnímu stavu, který je způsoben nepatrnou krystalizační rychlostí směsi oxidů při ochlazování taveniny. Předpokládá se, že na vysoké pevnosti skleněných vláken, vedle tzv. velikostního faktoru (malý povrch a malé defekty v tenkém vlákně), se podílí také odlišná struktura jádra a povrchových vrstev. Zatímco jádro obsahuje nahodile orientovanou síť kovalentně vázaných atomů, povrch má pravděpodobně semi-orientovanou strukturu. Na povrchu tak vzniká vysoké tlakové napětí v podélném směru, které zabraňuje snadnému rozvoji trhlin při tahovém zatížení vlákna. Podobný mechanismus je v souladu se skutečností, že jakékoliv narušení povrchových vrstev (např. mechanické poškrábání) vede k drastickému poklesu tahové pevnosti vlákna. Předpokládaná tenká povrchová vrstva s preferovanou orientací kovalentních vazeb se však neprojevuje měřitelnou anizotropií elastických veličin skleněného vlákna. Při mikromechanických výpočtech se uvažují stejně velké hodnoty modulu pružnosti E a Poissonova poměru ν ve směru podélném i příčném. U hodnot vlastností skleněných vláken převzatých z různých publikací není obvykle uvedeno, při jakém průměru vláken byly naměřeny. Je však známo, že čím mají vlákna menší průměry, tím jsou pevnější. Při průměrech 3 až 4 μm obdržíme kompozity s větší pevností v tahu, než kdybychom použili vlákna běžných průměrů. Na laminátech vyztužených skleněnými tkaninami z tenkých vláken bylo zjištěno, že se zvýšil i modul pružnosti. S vlákny velkých průměrů (60 a více μm) mají zase kompozity větší pevnost v tlaku působícím ve směru vláken. Rozdíly dosahují řádově desítky MPa. Z technologického důvodu jsou nejběžnější průměry od 7 do 15 μm (roving z vláken malých průměrů se hůře prosycuje pryskyřicí). Povrch skleněných vláken je hydrofilní. Oxidy SiO_2 a Al_2O_3 vytvářejí hydroxylové skupiny ($-\text{M}$, $-\text{OH}$, kde M je Si nebo Al), ke kterým jsou molekuly vody vázány vodíkovými můstky. Na povrchu vláken a v jeho mikroskopických trhlínkách je

při 20 °C a relativní vlhkosti vzduchu 65 % adsorbováno asi 0,1 % hmotnostních vody. Adsorpce vlhkosti na povrch čerstvě vyrobených vláken je velmi rychlá (rychlost navlhání je možno demonstrovat například vážením čerstvě vyžíhaných skleněných vláken na analytických vahách – vlákna rychle těžknou). Adsorbovaná vlhkost působí v povrchových defektech vláken jako tenzoaktivní látka, snižující lomovou energii skla. Pevnost čerstvě vyrobeného vlákna je proto větší než pevnost vlákna s rovnovážným obsahem vody, daným vlhkostí okolní atmosféry. Vysoký podíl adsorbované vody je překážkou vytvoření dobré vazby mezi vláknem a polymerní matricí. Proto je nutno výrobky ze skleněných vláken chránit před vzdušnou vlhkostí polyethylenovými obaly a navlhla vlákna se musí před použitím vysoušet. Vysušování skleněných vláken v horkovzdušné sušárně se před jejich použitím doporučuje i při skladování vláken v relativně suchém prostředí [11].

1.2.1.4 Vazba skleněných tkanin

- **plátňová** vazba (angl. “plain”) je nejpevnější a také nejméně poddajná při tvarování, když prameny (nebo rovingy) v osnově i útku jsou stejně silné a stejnoměrně vzdálené. Pramenec útku prochází vždy pod a nad každým pramenem osnovy (tzv. vyvážená plátňová vazba). Volnější a tím i poddajnější plátňovou vazbu vytvářejí dva a více pramenů útku procházejícího pod dvěma nebo více nitěmi osnovy (košíková vazba, angl. „basket“) [11].

- **keprová** vazba (angl. “twil”) je vytvořena, když útek překříží minimálně 2 prameny osnovy, než opět projde pod jedním nebo více prameny osnovy. V další řadě se útek posouvá doprava nebo doleva vždy k nejbližšímu prameni osnovy. Na tkanině je tak vytvářen diagonální vzor. Pokud je použita vazba např. 3/1, znamená to, že jeden pramen osnovy je překryt třemi prameny útku a jedním pramenem na spodní straně (vzniká lomený vzor). Tkanina s keprovou vazbou je ohebnější, ovšem pouze při měkké povrchové úpravě vláken [11].

- **atlasová** vazba (angl. “satin”) je nejméně pevnou textilní vazbou. Jeden pramen osnovy je překryt čtyřmi a více prameny útku svrchu a jedním pramenem ze spodní strany. Počet pramenů osnovy překrytých útkem udává tzv. vaznost atlasu (5 až 12). Povrch tkaniny je hladký a lesklý, s dlouhými ploškami, v nichž vlákna leží

rovnoběžně s povrchem. Vazba umožňuje dosáhnout vysoký objemový podíl vláken ve vrstvě kompozitu a zaručuje minimální zvlnění vláken. S atlasovou tkaninou je tedy možno získat kompozit s větší pevností a tuhostí než při použití běžných tkanin [11].

1.2.2 Čedičová tkanina

Čedič nebo také basalt je přírodní materiál, který se nachází na celém světě, tedy i v České Republice. Je to hornina sopečného původu barvy šedočerné až černé. Zvětralý čedič má barvu šedou. Tato hornina vznikala již ve třetihorách z vyvřelého magmatu, které chladlo a tuhlo na zemském povrchu. Je to tedy neovulkanická vyvřelina. Magma, které bylo vylito na zemský povrch, mělo ke své krystalizaci jiné podmínky než magma, které zůstalo v hlubinách hornin. Charakteristickým znakem čediče je tvorba pětihranných až šestihranných pravidelných sloupců [12, 13].

Čedičové horniny tají přibližně v rozmezí 1 500–1 700 °C. Pokud se čedič dostatečně rychle ochladí, vzniká sklovitá struktura, která je amorfní. Pomalé chladnutí vede ke vzniku krystalické struktury směsi minerálů [13, 14].

Aby byly čedičové horniny vhodné pro výrobu vláken, zpravidla obsahují dva základní minerály. A to olivín ($2(\text{MgFe}) \text{O SiO}_2$) a nefelin ($\text{Na}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 2\text{SiO}_2$) [13, 14].

Protože mají vyvřelé horniny, tedy i čedič, dostatečnou tekutost při určitých teplotách, jsou vhodné pro průmyslové zpracování a jsou vhodné pro výrobu vláken [13, 15].

1.2.2.1 Čedičová vlákna

Čedičová vlákna patří do skupiny horninových vláken. Výroba těchto vláken se více rozšířila teprve v době nedávné, jedná se v podstatě o nový typ technického vlákna. Vlastnosti čedičových vláken jsou velice podobné vlastnostem skleněných vláken typu S. Pro výrobu skleněných vláken se však převážně používá sklo typu E, které má odlišné složení i vlastnosti než vlákna čedičová. Pro své vlastnosti jsou čedičová vlákna vhodná k výrobě produktů, na které jsou kladeny zvýšené užitné vlastnosti, tepelně – izolační vlastnosti, a také zvýšená chemická odolnost. Další výhodou je cena čedičových vláken, která je nižší než cena skleněných vláken [13, 16, 17].

Čedičová vlákna mají téměř kruhový průřez a jsou téměř hladká. V dnešních dobách se čedičová vlákna vyskytují ve formě kontinuálních a staplových vláken [12, 13].

1.2.2.1.1 Výroba čedičových vláken

Technologie používaná na výrobu čedičových vláken je obdobná jako technologie na výrobu vláken skleněných [13, 18].

Základní požadavky na surovinu pro výrobu vláken:

1. Surovina musí být homogenní, stejnorodá. Čedič nesmí obsahovat tělesa jiného složení. Velmi škodlivé jsou také např. úlomky podložních hornin, jako jsou zrna křemene atd. [13, 18].

2. Surovina nesmí být hrubozrnná. Všeobecně totiž platí, že se stoupající velikostí krystalů se prodlužuje doba tavení a také se zhoršuje homogenizace [13, 18].

3. Pro výrobu vláken by měl být používán čedič, který je nezvětralý. Zvětráním dochází k nežádoucím změnám v chemickém i nerostném složení [13, 18].

Čedičová vlákna jsou vyráběna ve formě kontinuálních vláken nebo ve formě staplových vláken o délce 1–500 mm [13].

Technologie výroby kontinuálních čedičových vláken

Čedičová vlákna se vyrábějí jednostupňovým tažením vlákna, které probíhá při teplotách 1 500–1 700 °C. Dále se na vlákna nanáší lubrikace. Lubrikace snižuje mechanické poškození vláken při tření vláken o sebe. Při mechanickém poškození se výrazně snižuje pevnost vyráběných vláken. Po nanesení lubrikace probíhá navíjení vyrobených vláken. Pro výrobu čedičových vláken se nejlépe osvědčily středně kyselé čedičové vyvřeliny [13, 18].

Technologie výroby krátkých čedičových vláken

Pneumatický způsob výroby – vlákna jsou tvarována pomocí dynamických sil, tyto síly jsou přenášeny z proudícího plynu na pramínky taveniny pomocí tření.

Odstředivý způsob výroby – vlákna jsou tvarována pomocí působení odstředivých sil z vlákniny, která je unášena rotujícím tělesem.

Kombinovaný způsob výroby – kombinace předešlých způsobů [13, 19].

1.2.2.1.2 Vlastnosti čedičových vláken

Barva čedičových vláken je hnědá, hnědošedá, hnědozelená, zelená. Barva závisí na obsahu jednotlivých oxidů v surovině. Tato vlákna jsou nehořlavá, mají minimální nasákavost. Výhodou je jejich velký tepelný rozsah použitelnosti. Tento rozsah se pohybuje v rozmezí cca od -200 °C do 800 °C. Čedičová vlákna se vyznačují svoji chemickou odolností ve vodě a v alkáliích. Tato vlákna mají nízkou tepelnou vodivost, vysoký koeficient zvukové pohltivosti a vysoký elektrický odpor. Dále tato vlákna mají dobrou tepelnou odolnost, odolnost proti UV záření a jsou odolná proti plísním a jiným mikroorganismům. Tato vlákna se vyrábějí s minimálním průměrem 9 μm [12, 13].

Čedičová vlákna úspěšně nahrazují vlákna skleněná. Fyzikální, tepelné a chemické vlastnosti čedičových vláken jsou srovnatelné s vlastnostmi skleněných vláken. Pouze skleněné vlákno typu ACR (AR) odolává, stejně jako vlákna čedičová, alkalickému prostředí. Oproti čedičovým vláknům je jeho cena několikanásobně vyšší. Další výhodou je nehořlavost čedičových vláken [13, 16, 20].

1.2.3 Uhlíková tkanina

1.2.3.1. Základní informace o uhlíku

Uhlík byl znám jako látka již v pravěku (dřevěné uhlí, saze), ale jako prvek je znám až od druhé poloviny osmnáctého století. Mezinárodní název uhlíku “carbon” je odvozen od latinského *carbo*, čímž Římané označovali dřevěné uhlí. Uhlík se široce vyskytuje v přírodě. Elementární uhlík byl dokázán ve vesmíru: na Slunci, hvězdách, kometách a v atmosféře planet. Uhlík nám dává:

- nejpevnější vlákna
- nejlepší mazadlo (lubrikant) – grafit
- nejpevnější a nejtvrdší materiál – diamant
- nejlepší adsorbent plynů – aktivní uhlí
- nejlepší héliovou bariéru – skelný uhlík
- nové objevy, jako je molekula fullerenu, nanotrubičky

Zatímco člověk se snaží o zhotovení uhlíkových vláken zhruba 120 let, příroda je uměla vytvořit již v dávných geologických časech. Mineralogové zjistili v některých ložiskách grafitu výskyt vláknitých a tubulárních krystalitů [21, 22, 23].

Uhlíková vlákna jako technický materiál jsou známa zhruba 50 let. Postupně byly vyvíjeny nové typy vláken se speciálními vlastnostmi, tak původní materiál sloužící pouze pro vysokoteplotní izolace získával stále vyšší pevnost, modul pružnosti, elektrickou a tepelnou vodivost respektive adsorpční vlastnosti. V současné době je třeba rozlišovat [23]:

– *uhlíková vlákna nižších parametrů* - pevnost v tahu < 1000 MPa, modul pružnosti v tahu < 100 GPa. Tato vlákna jsou obvykle připravována přímo ve formě textilních útvarů - tkanin, pásků, apod. Prekurzorem je viskóza nebo izotropní smoly. Používají se jako tepelná izolace, elektromagnetické stínění, odstraňování elektrostatických nábojů v povrchových vrstvách kompozitních struktur [23].

– *uhlíková vlákna s vysokými mechanickými parametry* (high performance carbon fibers) - pevnost v tahu 3,5 – 7 GPa, modul pružnosti 230 – 930 GPa. Do této skupiny zahrnujeme vlákna připravená z polyakrylonitrilové suroviny, z mezofázových smol a vlákna charakteru whiskerů, připravených katalytickým rozkladem plynných uhlovodíků (VGCF – vapor grown CF). Podle konkrétních mechanických vlastností je tato skupina dále členěna na vysocepevná vlákna (high tensile or high tenacity – HT fibers), vysokomodulová vlákna označená HM (high modulus), středně modulová vlákna (intermediate modulus – IM fibers) a vlákna se supervysokým modulem (ultrahigh modulus – UHM fibers) [23].

Technologie výroby kompozitních výrobků z uhlíkových vláken a pojiv je velmi široká. Pro náročné výrobky jsou využívány technologie zajišťující směrové uspořádání vyztužujících vláken - jedná se tedy o pultruzi, dále o lisování předimpregnovaných pásů – prepregů (SMC), tlakové prosycování výtzuže předtvarované práškovou technologií - RTM, nebo navíjením. Nejnovější technologie využívají pojiva v tenkých fóliích, z nichž prosycují předem uspořádanou výtzuž za vakua (film infusion processe [24]). Tam, kde je požadováno isotropní uspořádání výtzuže je využíváno injekční vstřikování termoplastických pojiv [23].

Stále ještě poměrně vysoká cena uhlíkových vláken směřuje jejich aplikace na obory, v nichž tento handicap tolik neškodí [23].

Letectví a kosmonautika byly první, kdo dal impuls k vývoji těchto materiálů. V pozemní dopravě jsou cenové relace méně příznivé pro širokou aplikaci,

ale využívá se na dílčí komponenty. Byla zjištěna výborná odolnost uhlíkových kompozitů vůči mořské vodě, a proto našli uplatnění ve vodní dopravě. V lékařství se používá díky jeho vynikající biologické snášenlivosti živé tkáně s uhlíkovými vlákny. Ve spotřebním průmyslu se z uhlíku vyrábí sportovní výrobky nebo zvuková technika. Dále pak nachází své místo ve strojírenství, stavebnictví, chemické výrobě nebo výrobě energie.

1.3 Energie povrchu

Povrchová energie tuhé látky je práce potřebná k vytvoření jednotkové plochy nového povrchu pevné látky. Proces vzniku nového povrchu probíhá ve dvou krocích. Vznik nového povrchu rozdělením materiálu (např. rozštípnutím), přičemž atomy nového povrchu zachovávají stejné polohy, jaké měly v objemové fázi, a poté přeskupení atomů v povrchové oblasti do jejich konečných rovnovážných poloh. U pevných látek, na rozdíl od kapalin, probíhá druhý děj v důsledku malé pohyblivosti v povrchové oblasti jen pomalu. Povrchová energie pevné látky, je však experimentálně velice obtížně dostupná [25].

Pevné povrchy jsou velmi rozdílné vzhledem k velmi rozdílné struktuře a povaze samotných pevných látek. I u nejjednodušší možné formy pevné látky - monokrystalu - existují krystalové roviny, hrany a rohy, které se od sebe liší povrchovou energií. U běžných pevných látek nejde o monokrystaly, ale např. o agregáty malých krystalů ve všech možných orientacích s amorfním materiálem v mezerách. V obou případech existuje spousta možností vzniku složitých struktur, dutin a výstupků [26].

Pevné povrchy bývají často studovány při pokojových teplotách, tedy obvykle hluboko pod bodem tání. Povrchové atomy jsou za těchto podmínek relativně nepohyblivé, pouze vibrují kolem svých rovnovážných poloh. Na rozdíl od kapalin proto bývá povrch pevných látek nerovný v mikroměřítku i v makroměřítku [26].

1.3.1 Hydrofilita a hydrofobita

1.3.1.1 hydrofilita

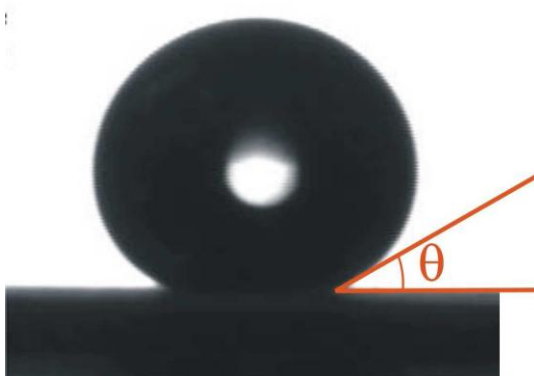
je vlastnost molekul nebo jejich částí, která jim umožňuje energeticky výhodně interagovat s vodou. Vzhledem k tomu, že molekuly vody mohou být donory i akceptory vodíkových můstků a tvoří permanentní dipóly, mohou s nimi další molekuly interagovat především prostřednictvím vodíkových můstků, ion-dipól a dipól-dipól interakcí. Hydrofilitou molekul se vysvětluje dobrá rozpustnost oligosacharidů a polárních aminokyselin ve vodě [27].

1.3.1.2 hydrofobita

je vlastnost molekul nebo jejich částí, která se projevuje neochotou interagovat s vodou („strachem z vody“). Hydrofobní molekuly se jen nesnadno rozpouštějí ve vodě. U tzv. amfipatických molekul, které obsahují hydrofobní a hydrofilní části, dochází k tomu, že se hydrofobní části shlukují a vytvářejí micely, obklopené hydrofilními skupinami, které s vodou interagují ochotně. Hydrofobicitu molekul lze kvantifikovat měřením rozdělovacích koeficientů látek mezi vodu a s ní nemísitelné rozpouštědlo, nejčastěji 1-oktanol [28].

1.3.1.3 Zjišťování hydrofility a hydrofobicity

Míru hydrofobicity jednotlivých povrchů je možné porovnávat pomocí kontaktního uhlu θ , který je vymezen rozhraním plyn/povrch a rozhraním plyn/kapalina (Obr. 3). Povrch se dá považovat za smáčivý, pokud je kontaktní uhel naměřený na tomto povrchu menší než 90° . Naopak pokud je kontaktní uhel větší než 90° jsou vlastnosti povrchu nesmáčivé. Je-li měřicí kapalinou voda, mluvíme o površích hydrofilních a hydrofobních. Pokud je kontaktní uhel blízký 0° jedná se o povrch super-hydrofilní a naopak u povrchu s kontaktním úhlem nad 150° je super-hydrofobní [29].

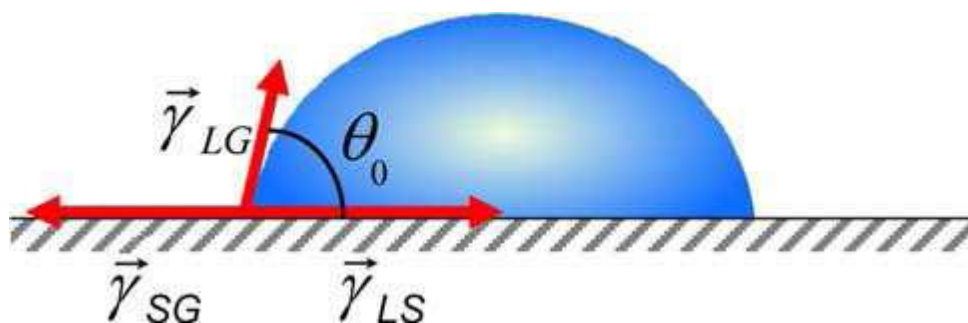


Obr. 3: Kontaktní uhel je vymezen rozhraním povrch/plyn a rozhraním kapalina /plyn [29]

Kontaktní uhel mezi povrchem a kapalinou závisí na povrchovém napětí vyskytujícím se na rozhraní fází a je dán Youngovou rovnicí:

$$\cos \theta = \frac{(\gamma_{SG} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LG}}$$

Kde θ vyjadřuje kontaktní úhel a γ povrchové napětí vyskytující se na rozhraní dvou fází (pevná látka/kapalina, pevná látka/plyn, kapalina/plyn). Povrchové napětí je vyjádřeno jako energie na plochu (J.m^{-2}) nebo také síla na jednotku délky (N.m^{-1}). Z Youngovy rovnice vyplývá, že velikost kontaktního úhlu je závislá na velikosti povrchového napětí na jednotlivých rozhraních: γ_{LS} (rozhraní kapaliny a pevné látky), γ_{SG} (rozhraní pevné látky a plynu) a γ_{LG} (rozhraní kapaliny a plynu) (Obr. 4) [29, 30].



Obr. 4: Působení povrchového napětí na rozhraní kapaliny povrchu a plynu dává výsledný kontaktní úhel [29, 31].

1.3.2 Povrchové napětí

Velmi charakteristickým znakem kapalin je jejich povrchové napětí, které souvisí se soudržností molekul. Uvažujeme-li síly, které působí na molekulu vlivem vzájemné přitažlivosti všech okolních molekul, pak lze ukázat, že poměry uvnitř kapaliny jsou, podobně jako u reálných plynů, odlišné od poměrů povrchu [32].

Síly působící na molekulu uvnitř kapaliny jsou ve všech směrech stejné, takže výslednice těchto sil je uvnitř kapaliny nulová. U molekul, které jsou v povrchu, nejsou tyto síly kompenzovány ze strany plynné fáze, a proto jsou tyto molekuly vtahovány dovnitř kapaliny. Kapalina je tím stlačována po celém povrchu silami, které působí tak, aby počet molekul v povrchu byl co možno nejmenší a které je třeba překonávat, chceme-li povrch zvětšit. Nejmenší povrch přísluší kapalině o daném objemu, má-li tvar kulový, a skutečně také každá kapalina jeví tendenci nabýt kulového tvaru, pokud na ni nepůsobí rušivě gravitační nebo jiné vnější síly. Kapičky rtuti a jemně rozprašených kapalin mají vždy kulový tvar. Větší množství kapaliny vytváří vlivem gravitačních sil horizontální hladký povrch [32].

Síly, které brání zvětšování povrchu, se nazývají povrchové napětí. Povrchové napětí, označované symbolem γ , je definováno silou, která působí kolmo k jednotce délky v povrchu kapaliny. Tato síla je stejně velká ve všech směrech povrchu. Povrchové napětí se obvykle udává v jednotkách $10^{-5} \text{ N.cm}^{-1} = 10^{-3} \text{ N.m}^{-1} = \text{dyn.cm}^{-1}$. Ke zvětšení povrchu je třeba vynaložit práci, která se rovná součinu povrchového napětí a přírůstku povrchu. Aby se vytvořil povrch o velikosti 1 cm^2 , činí tato práce $\gamma \cdot 10^{-7} \text{ J} = \gamma \text{ erg}$, tj. pro povrch 1 m^2 činí energie $\gamma \cdot 10^{-3} \text{ J}$. Je tedy povrchová energie v koherentních jednotkách číselně stejně velká jako povrchové napětí. Povrchová energie plošné jednotky se nazývá kapilární konstanta [32].

1.4 Elektronová mikroskopie

Elektronový mikroskop je stejně jako světelný mikroskop optický přístroj, ve kterém jsou ale fotony nahrazeny elektrony a skleněné čočky elektromagnetickými čočkami. Elektromagnetická čočka je v podstatě cívka, která vytváří vhodně tvarované magnetické pole. Jedním ze základních parametrů všech mikroskopů je jejich mezní rozlišovací schopnost. Protože mezní rozlišovací schopnost je úměrná vlnové délce použitého záření a elektrony mají podstatně kratší vlnovou délku, než má viditelné světlo, má elektronový mikroskop mnohem vyšší rozlišovací schopnost a může tak dosáhnout mnohem vyššího efektivního zvětšení (až $1\,000\,000\times$) než světelný mikroskop [33].

Elektronový tubus

Zdrojem elektronů je elektronová tryska, nejčastěji wolframové žhavené vlákno, umístěné v tzv. Wehneltově válci. Elektrony jsou urychlovány směrem k vzorku urychlovacím napětím (typicky 0,1-30 kV). Svazek elektronů je upravován, zaostřován elektromagnetickými čočkami. Tubus obsahuje zpravidla jednu nebo více kondenzorových čoček, objektivovou čočku, vychylovací cívky rastrů a cívky stigmátorů pro korekci astigmatismu. Dopad paprsku elektronů na vzorek způsobí emisi sekundárních elektronů, zpětně odražených elektronů, RTG záření a jiných signálů ze vzorku, které jsou pak detekovány a analyzovány [34].

Rozlišovací schopnost mikroskopu

Rozlišení je mnohem důležitějším parametrem mikroskopu než jeho zvětšení. Pokud mikroskop nemá dostatečnou rozlišovací schopnost, nevede pouhé zvětšování k další informaci. Rozlišení vždy závisí na nastavení mikroskopu (např. urychlovacím napětí) a detekovaném signálu. Je proto vhodné vždy uvést, za jakých podmínek bylo rozlišení dosaženo [33].

1.4.1 Transmisní elektronový mikroskop (TEM)

Transmisní elektronový mikroskop (TEM) – zobrazení vnitřní struktury vzorku pomocí prošlých elektronů (TE). Urychlovací napětí elektronů je 100-400 kV. První TEM vynalezl a zkonstruoval Ernst Ruska v roce 1931 a v roce 1986 získal za svůj objev Nobelovu cenu. TEM byl první komerčně vyráběný typ elektronového mikroskopu. Lze se setkat i s názvem prozařovací elektronový mikroskop. Slovo "transmisní" v názvu je odvozeno z toho, že elektrony procházejí skrz vzorek a až pak jsou detekovány. Z toho plyne, že urychlovací napětí musí být dostatečně vysoké, aby elektrony měly dostatečnou energii projít vzorkem, a je nutné používat velmi tenké vzorky (10-500 nm) [33].

1.4.2 Skenovací elektronový mikroskop (SEM)

Skenovací (rastrovací) elektronový mikroskop (SEM) – zobrazení povrchu vzorku nejčastěji pomocí sekundárních elektronů (SE) a/nebo zpětně odražených elektronů (BSE). Urychlovací napětí elektronů je nejčastěji 0,1-30 kV. První SEM byl zkonstruován V. K. Zworykinem v roce 1942. Lze se setkat i s názvy řádkovací nebo skenovací elektronový mikroskop. Slovo "rastrovací" v názvu je odvozeno z toho, že elektronový svazek se pohybuje po vzorku řádek po řádku v jakémsi neviditelném rastru a výsledný obraz se vytváří postupným skenováním [33].

Interakcí dopadajících elektronů s materiálem vzorku vznikají různé detekovatelné složky. Jak paprsek putuje po vzorku, mění se podle charakteru povrchu úroveň signálu v detektoru. Z těchto signálů je pak sestavován výsledný obraz. Získaný obraz je standardně monochromatický [34].

Jednoduchá příprava vzorků a snadná interpretace obrazu činí SEM velmi populárním a rozšířeným [33].

1.4.4.1 Detektory SEM

- SE detektor – detektor sekundárních elektronů.
- BSE detektor – detektor zpětně odražených elektronů.
- TE detektor – detektor prošlých elektronů.
- EDS / WDS – detekce charakteristického RTG záření, používá se pro analýzu chemického složení vzorků. Metoda dokáže zjistit jaké prvky a v jakém množství se nacházejí ve vzorku.
- EBSD – difrakce zpětně odražených elektronů, používá se pro krystalografickou analýzu vzorků. Metoda dokáže přesně zjistit orientaci krystalové mřížky ve studovaném vzorku [34].

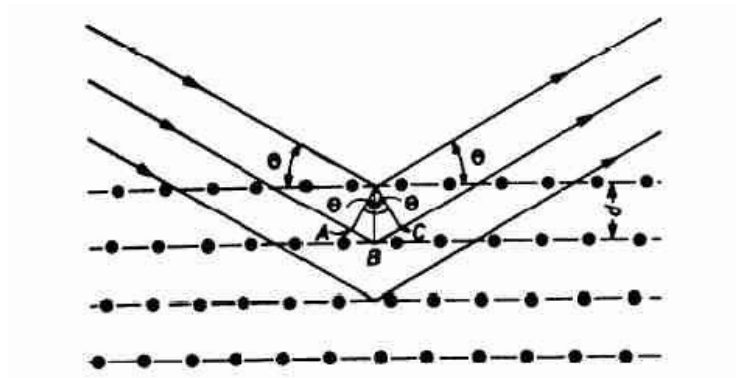
1.4.3 Využití elektronového mikroskopu

Bez nadsázky lze říci, že elektronové mikroskopy patří mezi nejvšestrannější přístroje pro pohled do mikrosvěta. Využívají se v mnoha oblastech jako např. v materiálovém výzkumu nebo v biologických aplikacích. Mohou poskytnout komplexní informaci o mikrostruktuře, chemickém složení a o mnoha dalších vlastnostech zkoumaného vzorku. Rastrovací elektronové mikroskopy se využívají pro zobrazení a analýzu povrchů téměř libovolně velkých vzorků (je-li dostatečně velká vakuová komora pro jejich umístění). Transmisní elektronové mikroskopy nacházejí využití při pozorování a analýze vnitřní struktury vzorku a pro zobrazení jednotlivých atomů. Nutnou podmínkou pro použití TEM je, že vzorek musí být dostatečně tenký (10-500 nm) aby jím svazek elektronů prošel. Zjednodušeně lze říci, že TEM vidí více než SEM, ale na úkor složitější přípravy vzorků a obtížnější interpretace získaných snímků [33].

1.5 Rentgenová difraktografie (XRD)

Princip metody je založen na rentgenovém záření, které se při dopadu na látku z malé části odráží a rozptyluje na částicích krystalové mřížky, z větší části však vstupuje do látky, kde se rozptyl opakuje na částicích dalších mřížkových rovin. Při určitém úhlu dopadu se interferencí zesilují paprsky rozptýlené na rovnoběžných rovinách krystalové mřížky, šíří-li se s rozdílem drah rovných celistvému násobku vlnové délky záření. Tento jev se řídí Braggovou podmínkou pro reflexy rentgenového

záření na krystalové mřížce. Princip Braggovy podmínky difrakce je patrný z obrázku Obr. 28:



Obr. 5: Princip Braggovy podmínky [35]

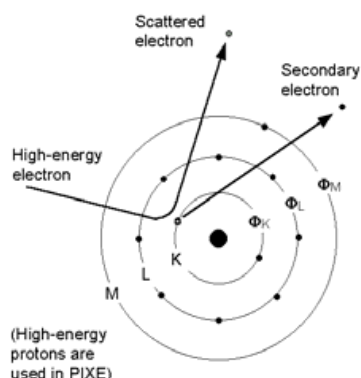
Ze změřeného úhlu lze tudíž vypočítat vzdálenost mřížkových rovin krystalu. Z hodnoty mřížkových vzdáleností se vypočítá délka hran základní buňky, tj. mřížová konstanta, která charakterizuje krystalovou soustavu [35, 36, 37].

1.6 Rentgenová fluorescenční analýza (XRF)

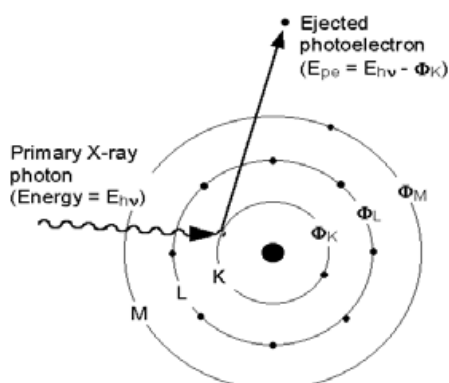
Rentgenová fluorescenční spektrometrie je jednou z nejuniverzálnějších metod anorganické analýzy. Lze ji použít pro analýzu téměř všech prvků v kapalných i pevných vzorcích. Výhodou je možnost analyzovat současně prvky od nejnižších koncentrací až po desítky % obsahu základních prvků. Mezi další výhody patří, ve srovnání s většinou ostatních analytických metod, nedestruktivnost analýzy a snadná příprava vzorků (u většiny ostatních metod musí být vzorek převeden do roztoku). Nevýhodou představují silná mezivprková ovlivnění vyžadující použití matričních referenčních materiálů pro kalibraci a poměrně velké pořizovací náklady a nároky na provoz spektrometrů [38].

Tyto metody využívají interakce částic nebo záření o vysoké energii s atomy vzorku. Důsledkem této interakce je vysokoenergetická ionizace atomu, při níž je vyražen elektron na některé z vnitřních hladin atomu.

Jestliže k vyražení subvalenčního elektronu došlo srážkou s urychlenými primárními elektrony nebo jinými elementárními částicemi, nazývá se tento proces primární excitace (Obr. 6) v případě vyražení proudem fotonů (Rentgenovo nebo UV záření) je proces označován jako excitace sekundární (Obr. 7). K vyvolání těchto přechodů je zapotřebí energie v rozsahu 100 eV až 150 keV [39].



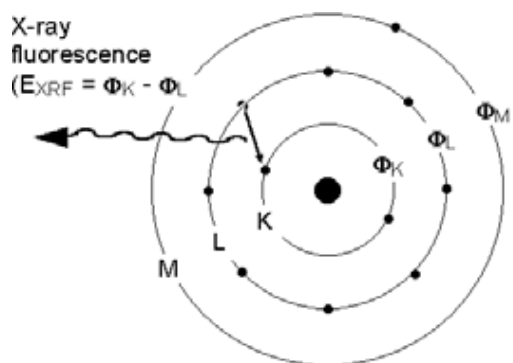
Obr. 6: Primární excitace [39]



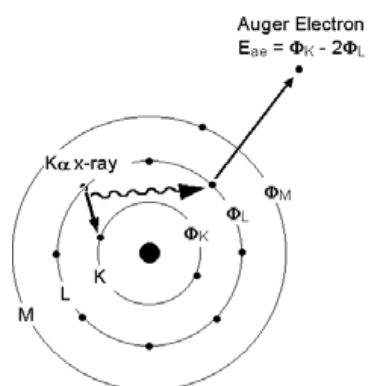
Obr. 7: Sekundární excitace [39]

Vakance po vyražení elektronu je okamžitě zaplněna elektronem z některé vyšší energetické hladiny atomu. Přeskok elektronu je doprovázen uvolněním přebytečné energie ve formě fotonu (Obr. 8), nebo tzv. Augerova elektronu (Obr. 9). Množství uvolněná energie je dáno energetickým rozdílem hladin, mezi kterými se uskutečnil přeskok elektronu. Tímto rozdílem je tedy určena vlnová délka emitovaného

fotonu charakteristického záření, případně energie sekundárně uvolněného Augerova elektronu [39].



Obr. 8: Emise fotonu [39]



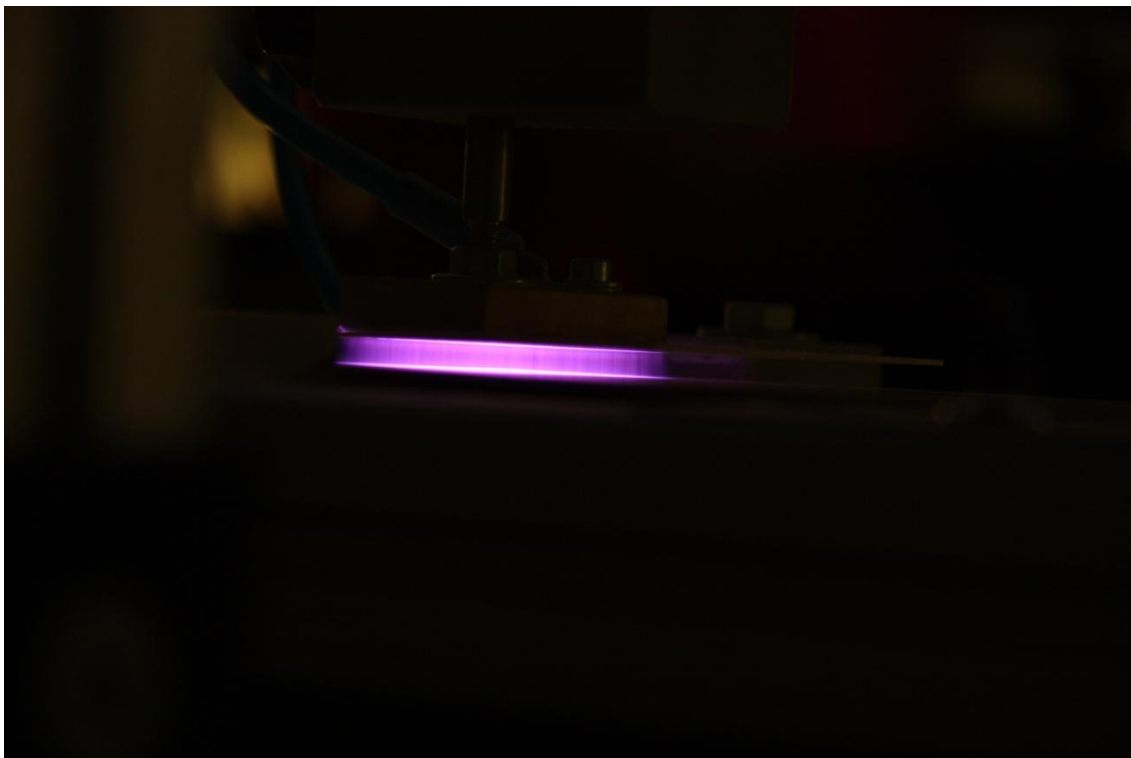
Obr. 9: Emise Augerova elektronu [39]

2. Experimentální část

V průběhu experimentu byly upraveny textilie ze skleněných, čedičových a uhlíkových vláken pomocí atmosférického bariérového dielektrického výboje za účelem zvýšení jejich smáčivosti. Toto bylo prováděno za účelem výroby kompozitů, především geopolymerních kompozitů. Zvýšení smáčivosti jednotlivých vláken zajistí lepší kontakt pojiva k matrici kompozitních materiálů a tím dojde ke zvýšení jejich pevnosti a snížení objemové hmotnosti.

2.1 Modifikace textilií

Pro modifikaci textilních substrátů bylo použito atmosférického bariérového dielektrického výboje (Dielectric Barrier Discharge – DBD) zařízením zkonstruovaného v MSV SYSTEMS CZ, s.r.o. Reaktor se skládal z vysokofrekvenčního generátoru, vysokofrekvenční a vysokonapěťového transformátoru, dvou kovových paralelních elektrod o velikosti 30×50 mm. Obě elektrody byly pokryty dielektrickým materiálem – horní elektroda korundovou destičkou (Al_2O_3) o rozměrech 100×100×0,5 mm a spodní pryží o tloušťce 1 mm. Modifikovaný substrát byl umístěn na spodní elektrodě. Ve všech případech bylo použito DBD se stejnými parametry. Vysokou frekvencí 10 kHz a vysokým napětím 20 kV. Jako pracovní plyn byl použit atmosférický vzduch s vzdušnou vlhkostí 30 % a teplotou 20 °C. Vzdálenost elektrod je volitelná, ve všech případech experimentů však byla 4 mm. Jediným parametrem, který se měnil při experimentu, byla tudíž doba modifikace a to 1 s, 5 s a 10 s. Porovnání bylo provedeno s nemodifikovaným vzorkem. Modifikovány byly tři materiály a to čedičová tkanina, skelná tkanina a uhlíková tkanina. Příklad plazmatického objemového výboje na zařízení v MSV SYSTEMS CZ, s.r.o. je vidět na Obr. 10.



Obr. 10: Plazmový výboj na zařízení v MSV systems cz

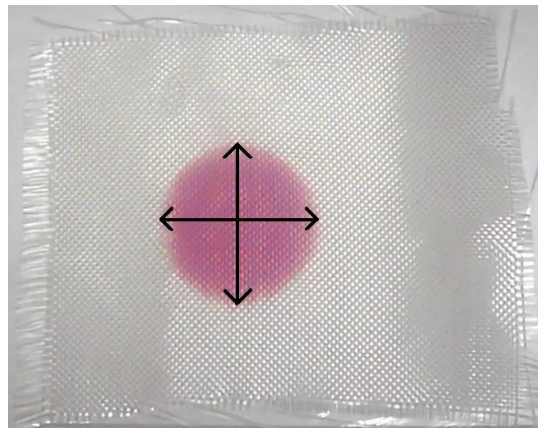
2.2 Kapková metoda

Pro stanovení změny smáčivosti použitých substrátů, byla použita kapková metoda, jakou uvádí ve své práci Píchal [40]. Vodný roztok manganistanu draselného, o koncentraci 0,125 %, byl nabrán mikropipetou. Objem kapky byl 20 μl . Následovalo kápnutí doprostřed vzorku a snímání průběhu chování kapky záznamovým zařízením. Nahrávacím zařízením byl fotoaparát Samsung SL 720 (Obr. 11), který pořizoval videozáznam ve formátu HD (High-Definition) rozlišení. Ke vzorku modifikované tkaniny bylo přiloženo pravítko, aby bylo následně možné z videa odečíst hodnoty velikosti stopy po kapce. Velikost byla snímána prvních 20 vteřin po 1 sekundovém kroku, následně do 30 vteřiny po 5 sekundách a nakonec do 60 vteřiny po 10 sekundovém kroku. Krok jedna sekunda byl volen z důvodu rychlého vsáknutí kapky do modifikované tkaniny u skelné látky. Velikost stopy po kapce byla měřena ve dvou na sebe kolmých směrech, jak je vidět na Obr. 12. Jelikož stopa po kapce měla kruhový tvar, bylo možné z naměřených hodnot vypočítat střední aritmetický průměr a následně spočítat přibližnou plochu zasažené oblasti. Ze získaných hodnot byl zkonstruován graf, z kterého je zřejmý průběh vsakování kapky. Referenčním časem pro porovnávání dosažených výsledků jsem zvolil 60 sekundu měření, kdy byly ve většině případů

hodnoty ustálené a neměnné. Celé měření bylo opakováno třikrát pro jeden zkušební vzorek z důvodu zjištění odchylky měření. Odchylka u jednotlivých materiálů se pohybovala v rozmezí 20 % - 30 %.



Obr. 11: Samsung SL 720



Obr. 12: Měřené rozměry

2.3 Použité substráty

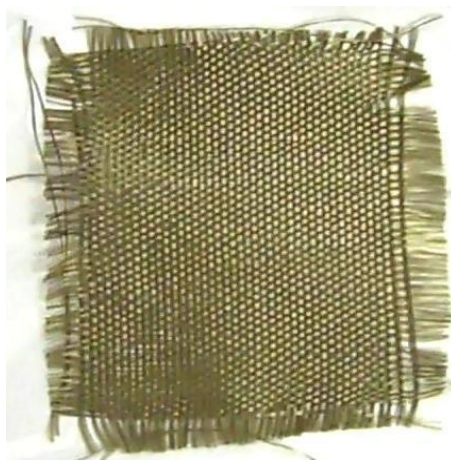
Pro modifikaci plazmatem byly vybrány substráty z čedičové, skelné a uhlíkové (karbonové) tkaniny. Tkaniny z čedičových i skleněných vláken jsou z chemického hlediska velmi složité materiály oproti uhlíkovým.

Použitelnost skleněných vláken se pohybuje v teplotách $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ až do $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nejčastěji se používají pro kompozitní materiály. Pro experiment byla použita skelná tkanina vytvořená plátnovou vazbou. Ukázka vzorku tkaniny je na Obr. 13.



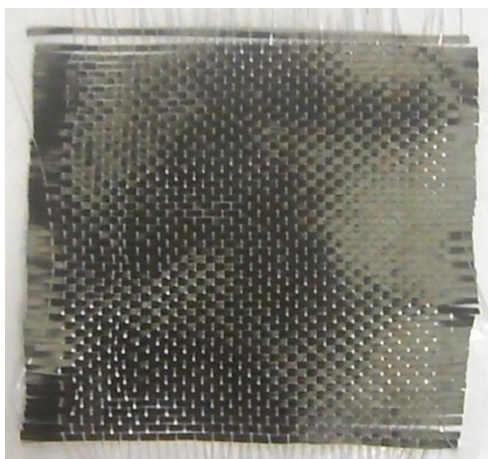
Obr. 13: Skelná tkanina

Čedičová vlákna jsou podobná skleněným vláknům typu S, mají však vyšší teploty použitelnosti než skleněná vlákna a to v rozmezí od $-260\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $+820\text{ }^{\circ}\text{C}$ a jsou až o 40 % levnější. Lze je úspěšně použít jako náplně pro nehořlavé geopolymerní kompozity. Zkušební vzorek čedičové tkaniny je na Obr. 14.



Obr. 14: Čedičová tkanina

Uhlíková vlákna, oproti skleněným a čedičovým vláknům, jsou velmi odlišná v použití. Nelze předpokládat jejich využití za vyšších teplot než 160 °C. Používají se výhradně pro technické účely a naprostá většina z nich se uplatňuje jako výztuž do kompozitů. Vzorek uhlíkové tkaniny je na Obr. 15.



Obr. 15: Uhlíková tkanina

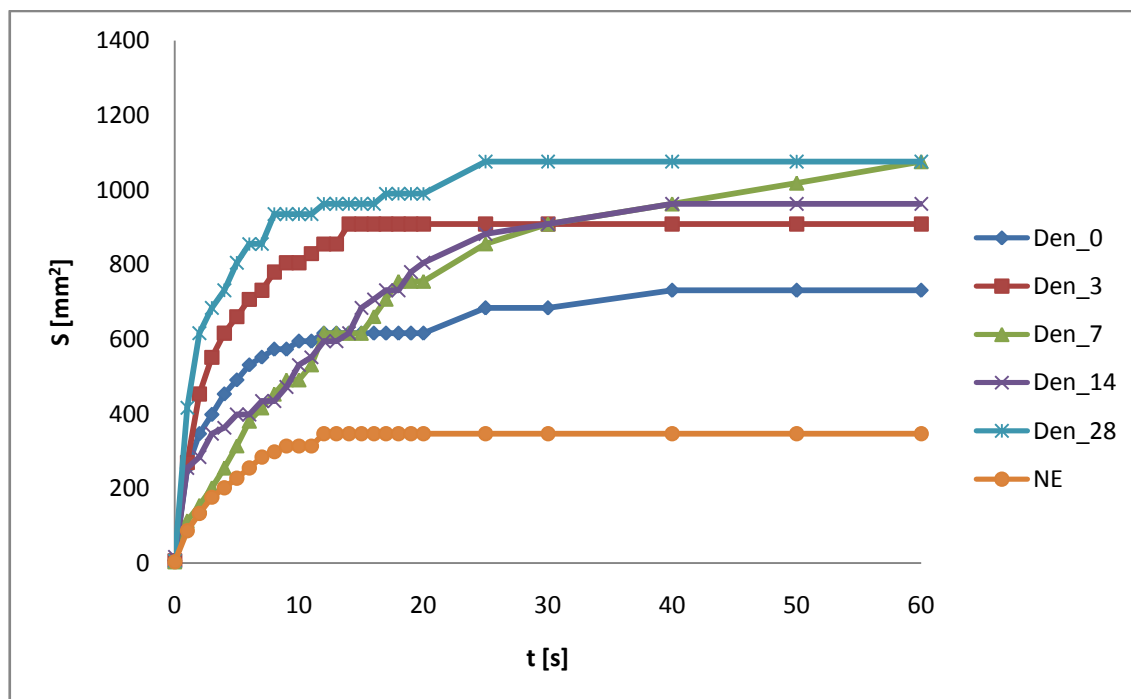
Modifikované vzorky byly přibližně o rozměrech 100×100 mm. Skelná tkanina měla menší tloušťku svazku vláken a tím pádem i menší díry mezi jednotlivými svazky spletenými v plátno. Svazky vláken jsou zploštělé. U čedičových svazků vláken byla velikost 1×0,1 mm. Skleněné svazky vláken měly u zploštělé strany tloušťku 0,4 mm a na výšku byla velikost menší než 0,1 mm. U uhlíkového svazku byla velikost 1,3 mm zploštělé strany a výška opět méně než 0,1 mm. Velikost jednoho skleněného vlákna činila přibližně 9 μm, u čedičového vlákna 10,5 μm a u uhlíkového vlákna 6,6 μm. Údaje o tloušťce jednotlivých vláken byly zjištěny pomocí elektronového mikroskopu, viz Obr. 29, Obr. 43 a Obr. 57.

Modifikované vzorky tkanin byly během procesu stárnutí skladovány v temném prostředí, zabalené ve fólii, aby při manipulaci nedošlo k nežádoucímu znečištění a následnému znehodnocení výsledků měření. Skladování probíhalo za normálních pokojových podmínek při teplotě 20 °C a vzdušné vlhkosti 30 %.

3. Výsledky a diskuze

3.1. Plazmová modifikace skelné tkaniny

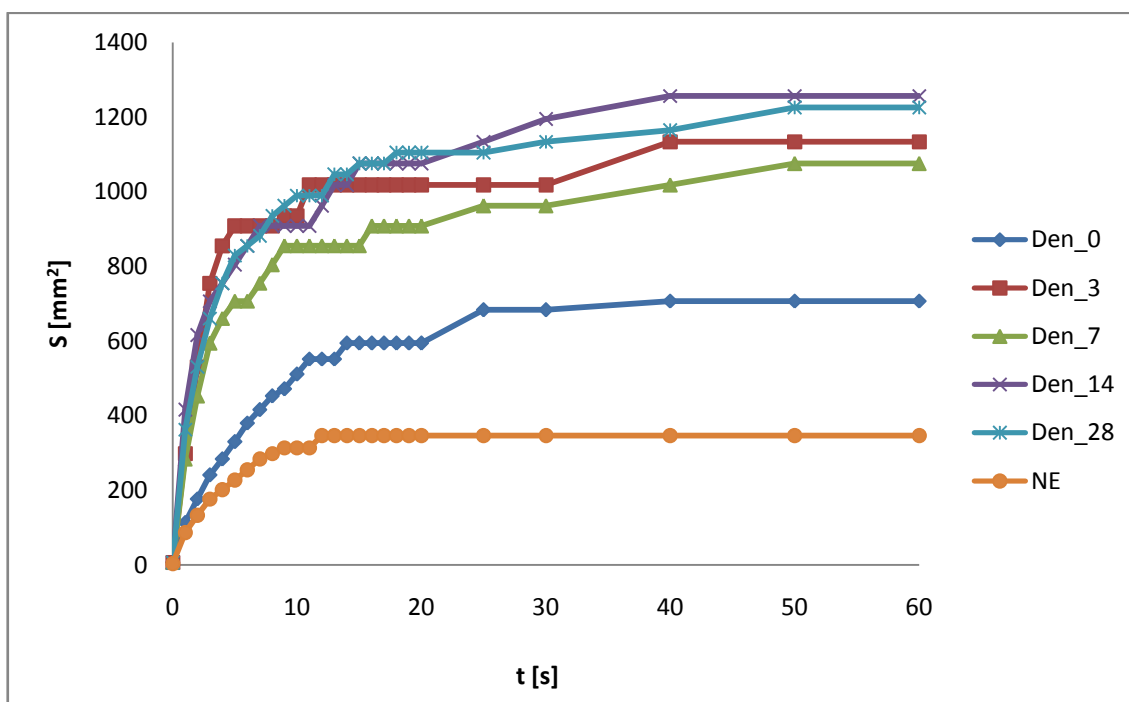
V případě DBD modifikace skelné tkaniny byla výrazná změna hydrofility u 1 s úpravy plazmatem, jak je zřejmé z Obr. 16. Ihned po modifikaci velikost stopy kapky roztoku manganistanu draselného ve vodě dvojnásobně větší a při měření po 28 dnech trojnásobně větší než u nemodifikované skelné tkaniny. Zajímavým výsledkem u skelné tkaniny bylo, že v průběhu stárnutí se zvyšoval efekt hydrofility. To bylo pravděpodobně způsobeno následnými reakcemi. V průběhu modifikace se vytvořily na povrchu vzorku radikály, které postupně reagovaly se vzdušnou vlhkostí za vzniku OH radikálů způsobujících hydrofilní chování materiálů.



Obr. 16: Modifikace DBD skelné tkaniny po dobu 1 s vyjádřené plochou stopy kapky v závislosti na čase

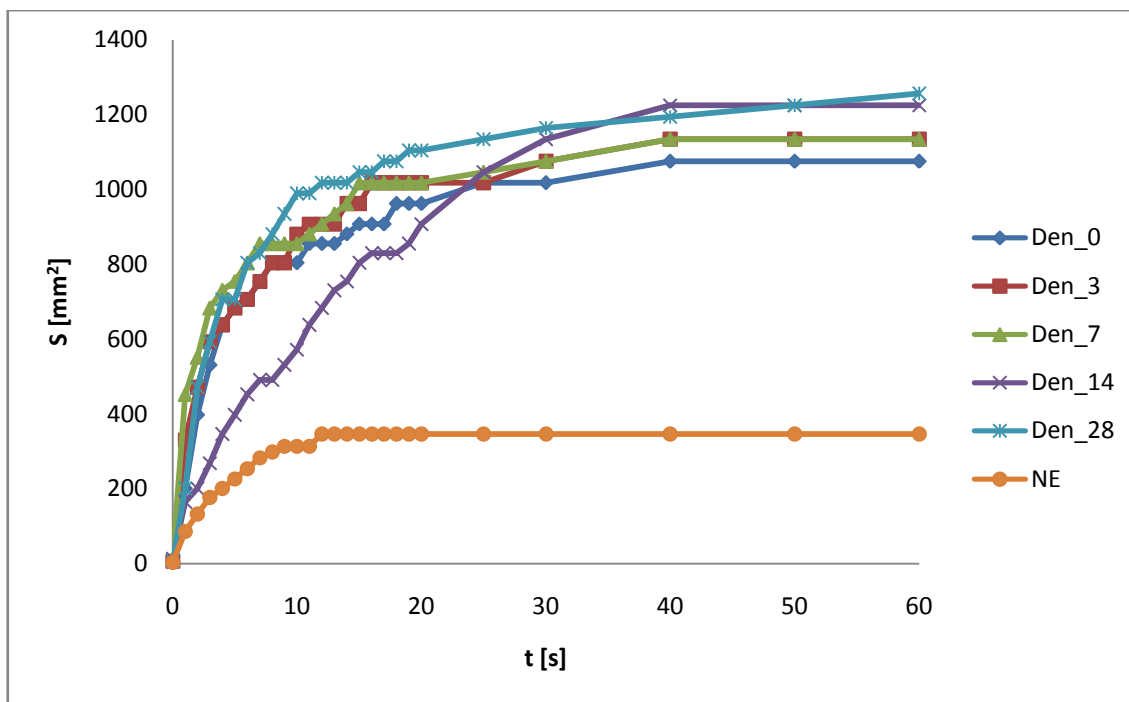
Podobné výsledky skelná tkanina dosáhla i při modifikaci po dobu 5 s, kdy ihned po modifikaci bylo při zhodnocení plochy stopy po uplynutí 60 s dosaženo trojnásobku hodnoty a po 28 dnech, ponechání modifikované skelné tkaniny při běžných pokojových podmínkách, až čtyřnásobku hodnoty oproti nemodifikované

skelné tkanině. Zvýšení hydrofility materiálu po modifikaci v průběhu stárnutí lze opět vysvětlit díky následným reakcím probíhajícím na povrchu materiálu v průběhu stárnutí.



Obr. 17: Modifikace DBD skelné tkaniny po dobu 5 s vyjádřené plochou stopy kapky v závislosti na čase

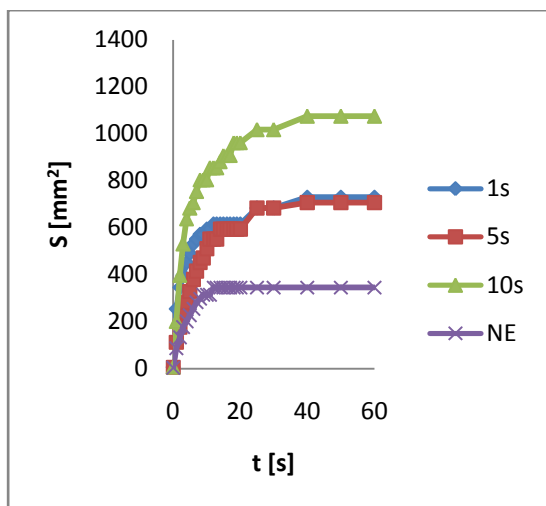
Výsledky experimentu po modifikaci po dobu 10 s DBD plazmatickým výbojem skleněné tkaniny naznačují, že reakce na povrchu proběhly pravděpodobně velmi intenzivně a rychle, což je zřejmé z Obr. 18. Při hodnocení plochy stopy kapky po 60 s již nebyl tak znatelný rozdíl mezi měřeními ihned po modifikaci. Po 28 dnech, kdy plocha stopy po kapce byla čtyřnásobně větší než u nemodifikované skelné tkaniny.



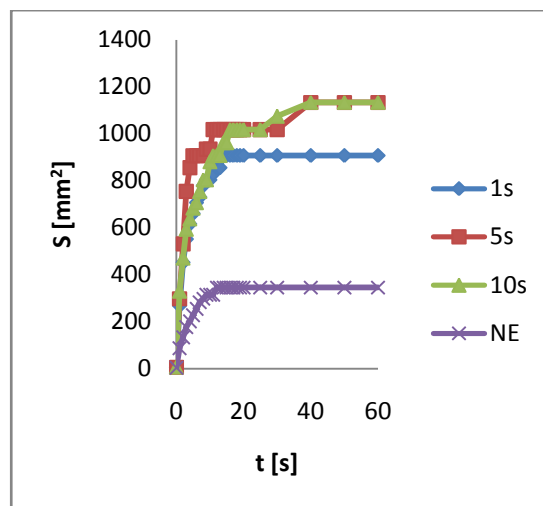
Obr. 18: Modifikace DBD skelné tkaniny po dobu 10 s vyjádřené plochou stopy kapky v závislosti na čase

Z hlediska průmyslového zpracování je výhodnější, aby materiál měl od počátku stále vlastnosti. I když se u modifikace po dobu 1 s a 5 s vlastnosti postupem stárnutí zlepšovaly a nakonec dosáhly podobných hodnot jako při 10 s modifikaci, nejsou hodnoty hydrofility v průběhu stárnutí stálé. Proto by pro průmyslové zpracování bylo vhodnější použít 10 s modifikaci, kdy materiál vykazuje shodné vlastnosti při stárnutí.

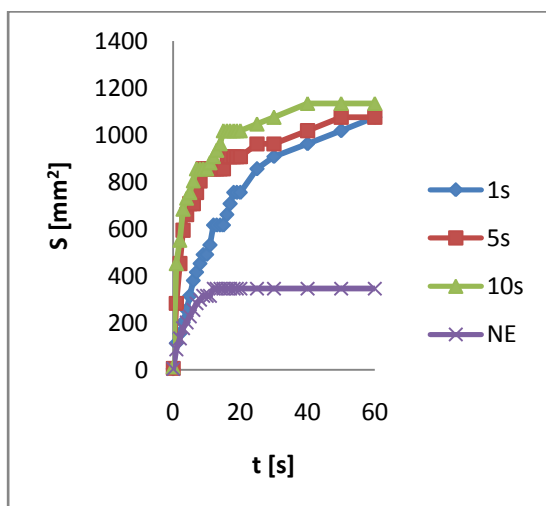
To podporují i další grafy (Obr. 19, Obr. 20, Obr. 21, Obr. 22 a Obr. 23), kde je plocha stopy po kapce zhodnocena v každém měřeném dni po úpravě plazmatem. Je zřejmé, že v 0, 3, 7, 14 i 28 dni byla nejúčinnější 10 s modifikace, která si své vlastnosti s časem ponechává stejné, oproti 1 s modifikaci. U 1 s modifikace byla velikost stopy po kapce v prvním měření poloviční oproti 28 dni po modifikaci. V průběhu 28 dnů probíhaly další děje a hydrofilita stále rostla a téměř se přiblížila hodnotám 10 s modifikačnímu času. Ihned po modifikaci 1 s a 5 s vzorek nevykazoval výraznější rozdíl hodnot. To je dobře vidět z Obr. 19. Během stárnutí u 5 s modifikace pravděpodobně proběhly chemické reakce mnohem rychleji. Po třech dnech vzorek vykazoval téměř shodné vlastnosti jako vzorek upravený 10 s plazmovou modifikací, jak vidíme na Obr. 20.



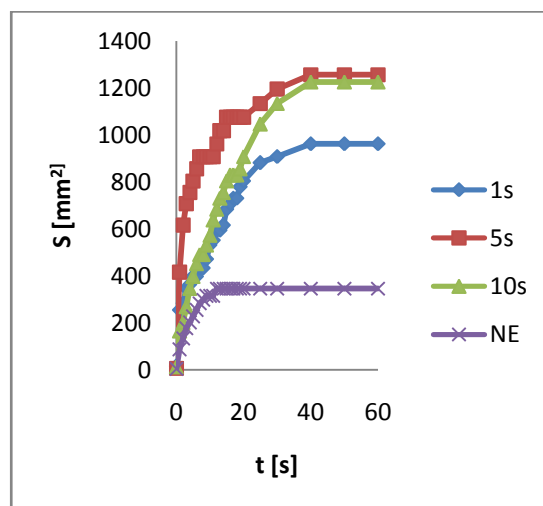
Obr. 19: Ihned po modifikaci



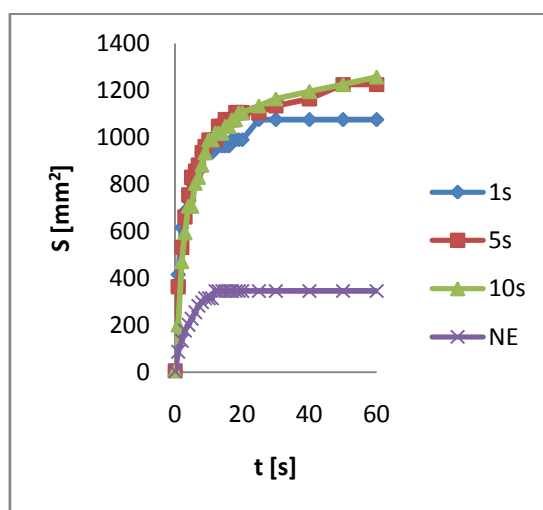
Obr. 20: Doba stárnutí – 3 dny



Obr. 21: Doba stárnutí – 7 dnů



Obr. 22: Doba stárnutí – 14 dnů



Obr. 23: Doba stárnutí – 28 dnů

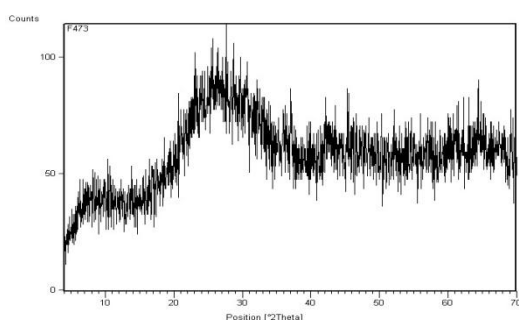
3.1.1. Hodnocení SEM, XRD a XRF skelné tkaniny

3.1.1.1. XRD a XRF

Z rentgenové difraktografie vzorku skelné tkaniny je patrné, že vzorek má amorfni charakter, jak je vidět z Obr. 24.

Chemické složení skleněné tkaniny bylo prováděno pomocí fluorescenční spektroskopie XRF a je uvedeno v tabulce (Obr. 25, hodnoty uvedeny v hmotnostních procentech). Ze složení je zřejmé, že se jednalo o skleněná vlákna typu E. Je také vidět široké spektrum chemických prvků a sloučenin, z čehož lze usuzovat na velmi složité děje při interakci této látky s plazmatem.

XRD i XRF byly prováděny ve Výzkumném ústavu anorganické chemie v Ústí nad Labem.



Obr. 24: Difrakční diagram skelné tkaniny

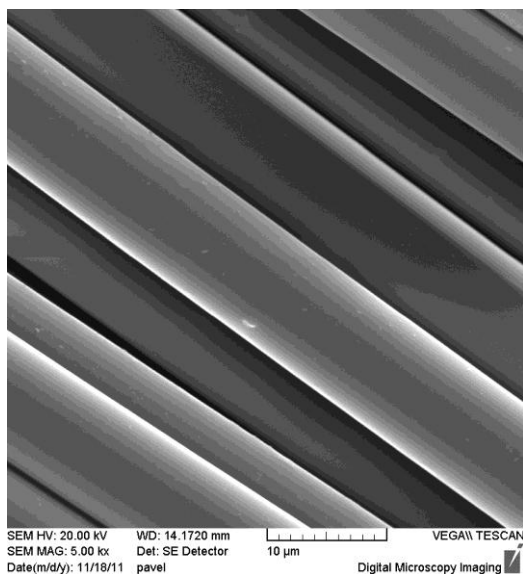
Na₂O	0,39
MgO	4,40
Al₂O₃	14,4
SiO₂	55,7
P₂O₅	0,08
SO₃	0,11
Cl	0,19
K₂O	0,51
CaO	21,4
TiO₂	1,49
V₂O₅	0,02
Cr₂O₃	0,01
MnO₂	0,03
Fe₂O₃	0,49
C - dopočet	-

Obr. 25: Tabulka XRF analýzy - sklo

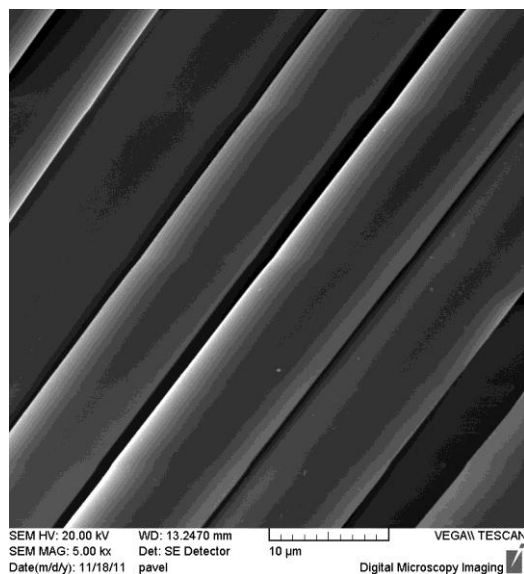
3.1.1.2. SEM

Na Obr. 26, Obr. 27, Obr. 28, Obr. 29 je znázorněna struktura jednotlivých skelných vláken pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu. Tato analýza byla prováděna pro zjištění vlivu použitého typu plazmatu na strukturu vláken.

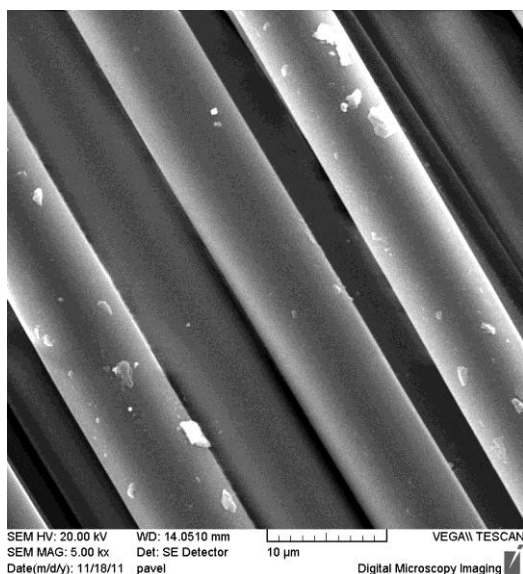
První tři snímky (Obr. 26, Obr. 27, Obr. 28) zobrazují modifikované vzorky. V porovnání s Obr. 29 není patrný žádný větší rozdíl. Na Obr. 28 jsou sice vidět jisté nečistoty na vláknech, ty však vznikly nejspíš vlivem nabíjení vzorku statickou elektřinou při provádění mikroskopie. Při ošetření skleněné tkaniny nebyl narušen povrch jednotlivých vláken, a proto lze usuzovat, že děje zvyšující hydrofilitu materiálu byly ryze chemického charakteru. Z neporušení skleněných vláken také plyne bezproblémové využití této úpravy, aniž bychom měli obavu z mechanického poškození tkaniny.



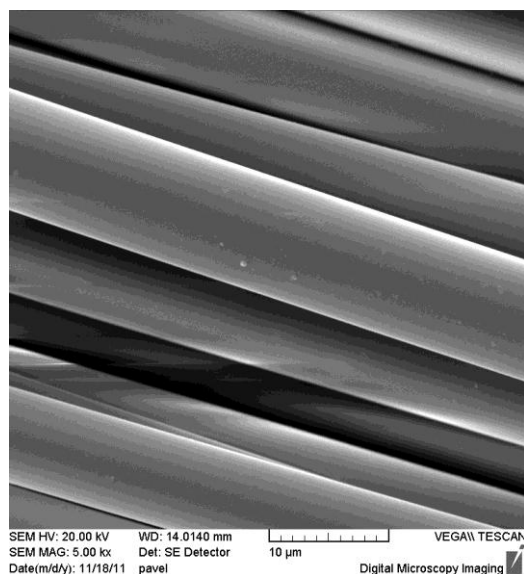
**Obr. 26: SEM snímek, Skleněná
vlákna, 1 s modifikace**



**Obr. 27: SEM snímek, Skleněná
vlákna, 5 s modifikace**



**Obr. 28: SEM snímek, Skleněná
vlákna, 10 s modifikace**

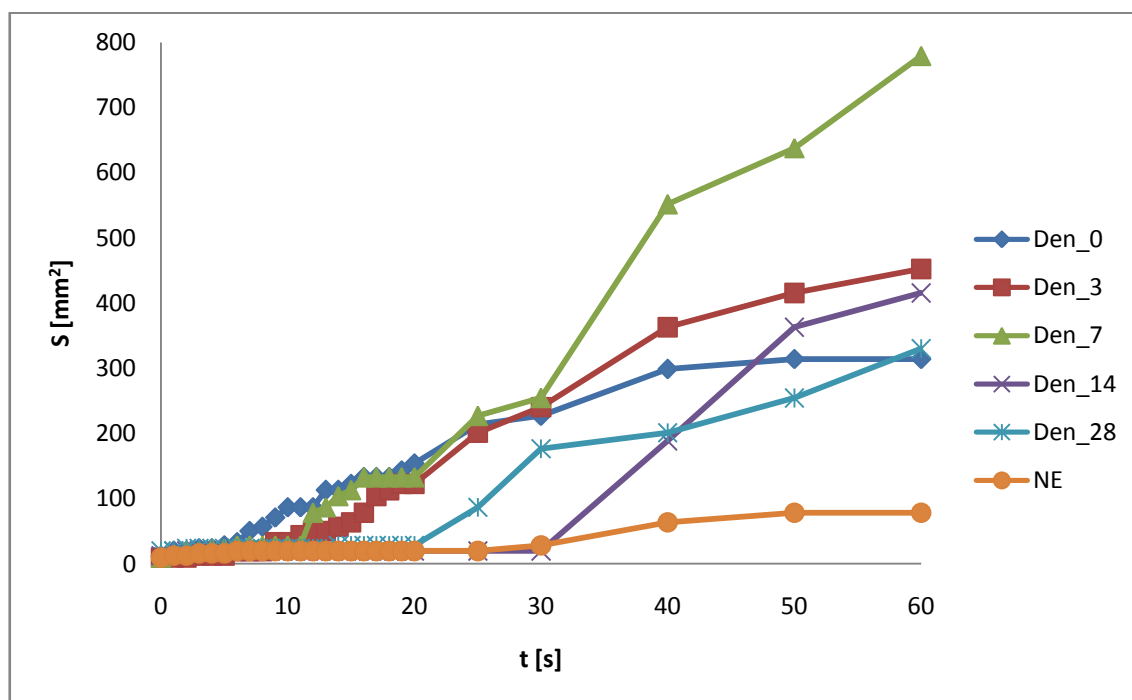


**Obr. 29: SEM snímek, Skleněná
vlákna, nemodifikováno**

3.2. Plazmová modifikace čedičové tkaniny

Čedič, nebo též bazalt, je chemicky velmi složitá magmatická hornina. Obsahuje pyroxeny, jako je augit nebo titanaugit, dále plagioklasy (labradorit – anortit), olivín. Například chemický vzorec augitu je $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ti})[(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6]$ nebo chemický vzorec labradoritu je $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_8$. A proto z hlediska chemických pochodů při modifikaci plazmatem je ještě složitější sloučeninou než sklo. Aktivované částice a UV záření za použití plazmatu mohou způsobovat narušení mnoha povrchových vazeb a vytváření různých center umožňující následné chemické reakce s dalšími reaktanty přítomnými v okolním prostředí.

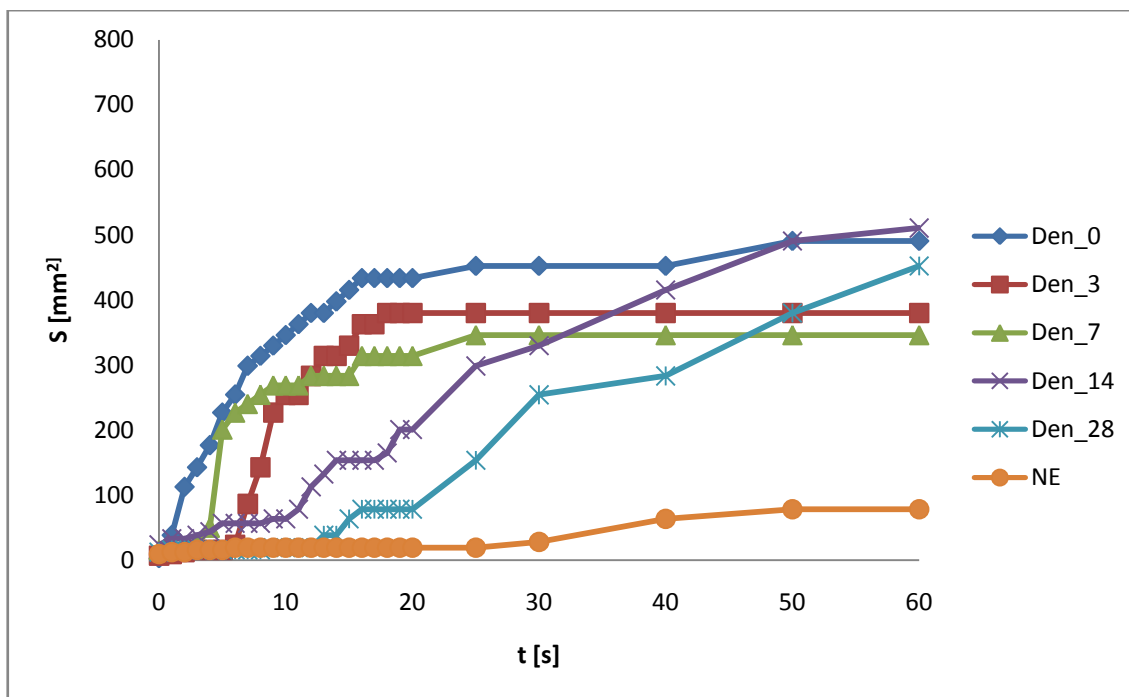
Jak je zřejmé z Obr. 30 po úpravě čedičové tkaniny 1 s DBD plazmatem, byl efekt zvýšení hydrofility velmi výrazný. Hodnocení plochy stopy po kapce vody, ve sledovaném čase 60 s, byla ihned po modifikaci čtyřnásobně větší oproti nemodifikovanému vzorku. Nejvýraznější efekt byl zaznamenán 7 dnů po modifikaci, kdy plocha stopy byla desetinásobně větší než u nemodifikovaného vzorku. Nadále však hydrofilicita čedičové tkaniny klesala tak, že 28 den po modifikaci byla stejná jako ihned po ní, což je ovšem stále čtyřnásobně vyšší hodnota než u nemodifikovaného vzorku.



Obr. 30: Modifikace DBD čedičové tkaniny po dobu 1 s vyjádřené plochou stopy kapky v závislosti na čase

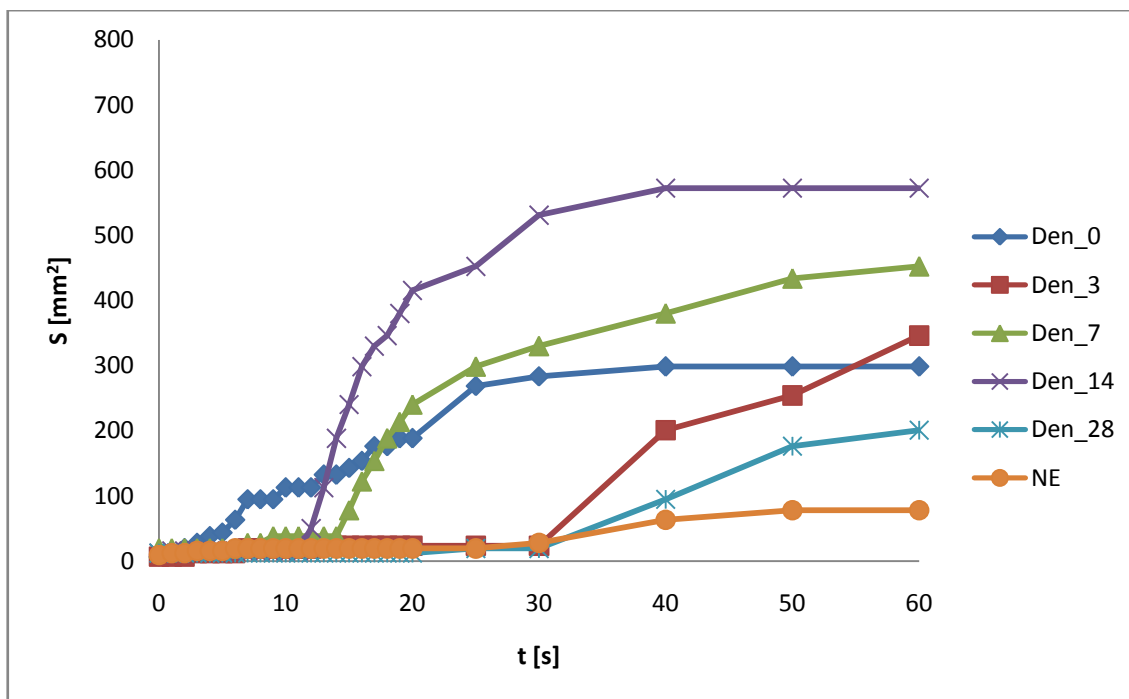
Vzrůstáním hydrofilicity do sedmého dne po modifikaci a pak její klesání během stárnutí modifikovaného materiálu, si lze vysvětlit následnými reakcemi modifikovaných vláken se vzdušnou vlhkostí. I z tvaru křivek naznačených v grafu na Obr. 30, je patrné rozdílné aktivování částic na povrchu a uvnitř svazků. To bylo patrné na zkoumaných vzorcích po nanesení kapky vodného roztoku, kdy se měnila s postupem času rychlost vsáknutí kapky do materiálu. V den modifikace čedičové tkaniny se kapka okamžitě vpila do materiálu, ale u 28 dne po modifikaci se stále kapka držela na povrchu tkaniny a docházelo k jejímu pozvolnému vpíjení. Čtrnáctý a především dvacátý osmý den po modifikaci, jak lze usuzovat z tvaru křivky, bylo na povrchu svazku pravděpodobně méně aktivních částic, proto kapka dlouho neměnila tvar na povrchu textilie a až po určité době se jakoby vpila do středu svazků, kde bylo, po průrazu vrstev vytvořených na povrchu vlákna, větší množství aktivních částic. Tuto hypotézu je však třeba ověřit následnými pokusy a především následným XPS měřením.

U 5 s modifikace čedičových vláken (Obr. 31) je patrná významná změna průběhu tvaru křivek oproti modifikaci po dobu 1 s. Ihned po modifikaci a po 28 dnech od modifikace jsou však křivky tvarově podobné jako u 1 s modifikace. Toto ukazuje na postupný zánik aktivovaných částic na povrchu materiálu, které způsobí okamžité vpití kapky do materiálu. Ihned po modifikaci, v sedmý den a čtrnáctý den došlo k velmi rychlému vpití kapky do modifikované tkaniny. Dále je z grafu patrné, stejně jako u 1 s modifikace, že povrchové částice zanikají, ale pokud se povrchová vrstva prorazí, nastane vpití do středu svazků. Tomu nasvědčují i tvary křivek, kde 14 a 28 den měření opět docházelo nejprve k držení kapky na povrchu a po určité době k jejímu vpití. Přesto u hodnocení experimentu na čedičové tkanině, byly právě u vzorku s 5 s dobou modifikace shledány nejlepší charakteristiky křivek s ohledem na průmyslové zpracování. Dále takto modifikovaná tkanina měla nejlepší a nejvyšší hodnoty hydrofilicity v průběhu stárnutí modifikovaného materiálu. Oproti nemodifikovanému materiálu vykazoval modifikovaný čedič ihned po modifikaci a i v 14 den po modifikaci až šestinásobně větší plochu stopy po kapce vody. Této hodnotě se také přibližovala i hodnota po 28 dnech ode dne modifikace. Rozdíl hydrofilicity v průběhu času přisuzují složitým chemickým reakcím probíhajícím na povrchu a uvnitř jednotlivých vláken čedičové tkaniny.



Obr. 31: Modifikace DBD čedičové tkaniny po dobu 5 s vyjádřené plochou stopy kapky v závislosti na čase

10 s modifikace se ukázala nejúčinnější po 14 dnech (Obr. 32), kdy na povrchu dobehly všechny žádané reakce a hydrofilita vzorku byla více než sedminásobně větší než u vzorku nemodifikovaného. U této doby modifikace je opět velmi patrný vliv aktivního ovlivnění povrchu a následné zvýšení hydrofility čtyřnásobně ihned po modifikaci. Dále pak velikost hydrofility roste až do 14 dne po modifikaci a to na sedminásobně vyšší hodnotu než u nemodifikovaného vzorku. Pak začíná klesání pouze na třínásobně velkou plochu stopy po kapce, oproti nemodifikovanému vzorku. I když jsou hodnoty velikosti stopy po kapce ve zkoumaném čase 60 s poměrně dobré, tak z průběhu tvaru grafů na Obr. 32 je patrné, že stárnutí je doprovázeno velmi složitým průběhem následných reakcí. První den došlo k poměrně rychlému postupnému vpítí kapky do čedičové tkaniny. U 3 a 28 dne nedochází do 30 sekundy k výraznějšímu vpíjení kapky a pak následuje pozvolné vpíjení. Sedmý a především čtrnáctý den dochází k velmi intenzivnímu vsáknutí kapky. I přes tyto výsledky do 14 dne, se zdá být takto modifikovaný materiál vhodný pro průmyslové zpracování.

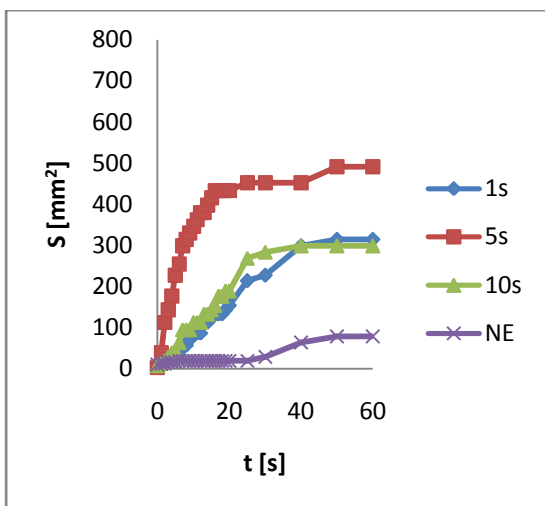


Obr. 32: Modifikace DBD čedičové tkaniny po dobu 10 s vyjádřené plochou stopy kapky v závislosti na čase

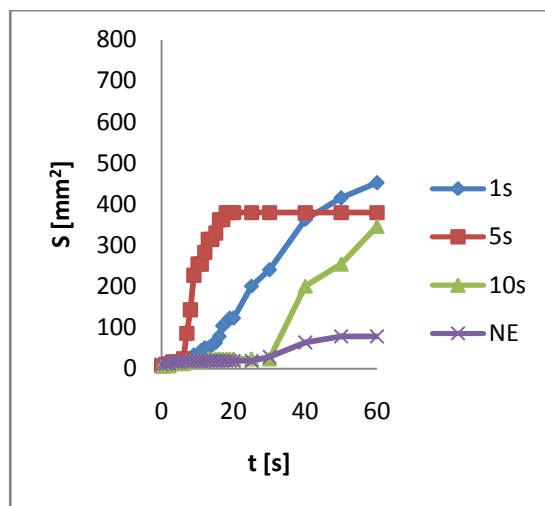
Z Obr. 33, Obr. 34, Obr. 35, Obr. 36, Obr. 37 je patrná nejvyšší stabilita u 5 s modifikace v průběhu 28 dnů oproti modifikaci 1 s a 10 s, které vykazovali vynikající výsledky, leč v časovém úseku 28 dnů velmi nestabilní.

U 1 s modifikovaného vzorku byl průběh vsakování u prvních třech měření velice intenzivní, ale pak už docházelo k oddalování vpití kapky do materiálu. To se dá přisuzovat zmenšování množství aktivních částic na povrchu svazků. Uvnitř svazků vláken bylo však pravděpodobně ještě mnoho aktivních částic, které pak způsobili rychlé vpití kapky do textilie. Nejpřekvapivějším výsledkem, jak už bylo zmíněno v předchozích hodnoceních, byl 7 den u 1 s doby modifikace. Tento výsledek dvojnásobně převyšoval hodnoty v ostatních dnech měření i výsledky ostatních dob modifikace a bylo by zajímavé podrobit tuto skutečnost bližšímu zkoumání.

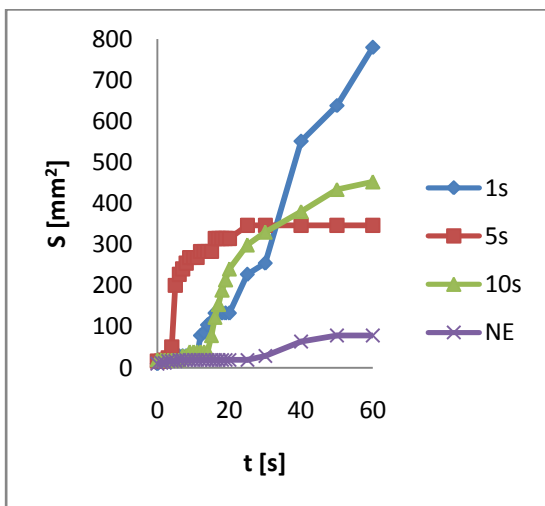
Hodnoty hydrofility u 10 s modifikace vykazovali růst do 14 dne po modifikaci a potom začali klesat k méně než třináásobně velké ploše stopy po kapce naměřené 28 den po modifikaci. Tato plocha byla nejmenší naměřenou hodnotou v celém měření u čedičové tkaniny, tudíž docházelo u 10 s modifikovaného vzorku k nejrychlejší degradaci hydrofilních vlastností.



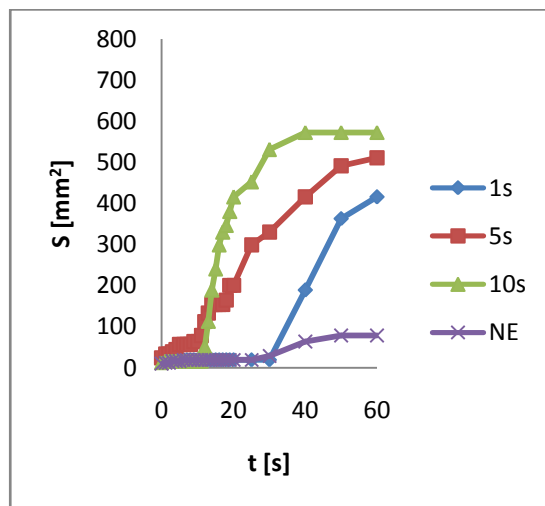
Obr. 33: Ihned po modifikaci



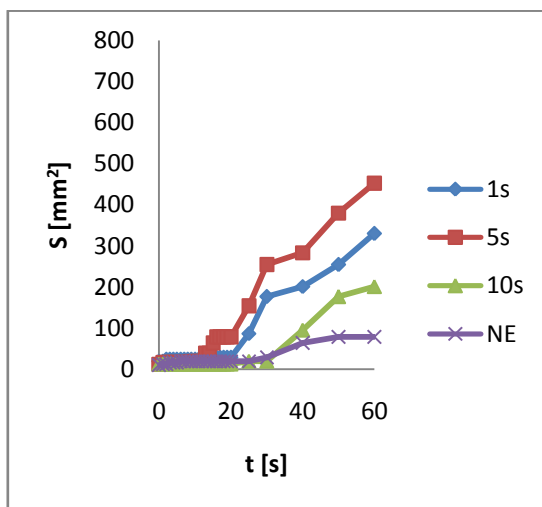
Obr. 34: Doba stárnutí – 3 dny



Obr. 35: Doba stárnutí – 7 dnů



Obr. 36: Doba stárnutí – 14 dnů



Obr. 37: Doba stárnutí – 28 dnů

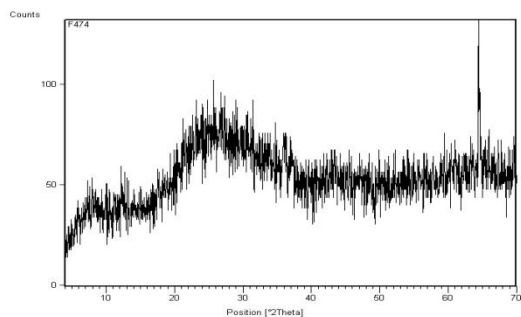
3.2.1. Hodnocení SEM, XRD a XRF čedičové tkaniny

3.2.1.1. XRD a XRF

U čedičové tkaniny byl také provedena rentgenová difraktoografie a fluorescenční spektroskopie z důvodu zjištění chemického složení a struktury substrátu. U zkoumaného vzorku je patrné, že vzorek má amorfni charakter, jak je vidět z Obr. 38 i přes to, že je u konce vidět peak, který by mohl naznačovat krystalitu.

Chemické složení čedičové tkaniny bylo prováděno pomocí fluorescenční spektroskopie XRF a je uvedeno v tabulce (Obr. 39, hodnoty uvedeny v hmotnostních procentech). Tak, jako u složení skelné tkaniny, je vidět u čedičové tkaniny široké spektrum chemických prvků a sloučenin, z čehož lze usuzovat na velmi složité děje při interakci této látky s plazmatem.

XRD i XRF byly prováděny ve Výzkumném ústavu anorganické chemie v Ústí nad Labem. Chemické složení čedičové tkaniny je velice podobné chemickému složení skelné tkaniny na Obr. 25. Oba materiály se výrazněji liší u hodnot obsahu sloučenin CaO a Fe_2O_3 . U vzorku ze skelné tkaniny je obsah CaO více než dvojnásobný oproti čedičové tkanině. U obsahu Fe_2O_3 má naopak vzorek čediče mnohem výraznější tuto hodnotu oproti skelné tkanině.



Obr. 38: Difrakční diagram čedičové tkaniny

Na₂O	2,46
MgO	3,48
Al₂O₃	16,5
SiO₂	51,8
P₂O₅	0,17
SO₃	0,06
Cl	0,07
K₂O	2,06
CaO	9,80
TiO₂	1,92
V₂O₅	0,07
Cr₂O₃	-
MnO₂	0,20
Fe₂O₃	11,3
C - dopočet	-

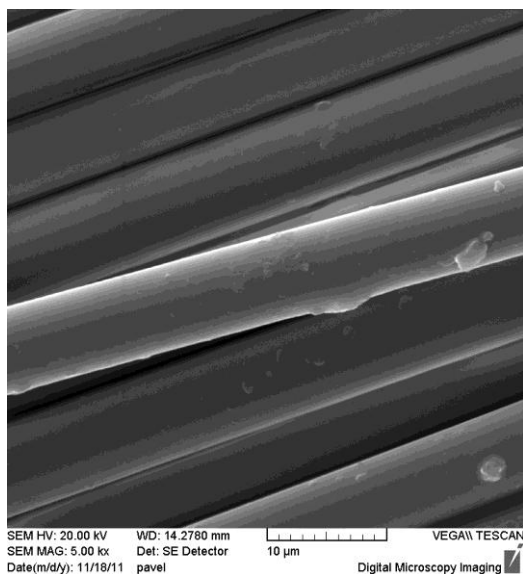
Obr. 39: Tabulka XRF analýzy - čedič

3.2.1.2. SEM

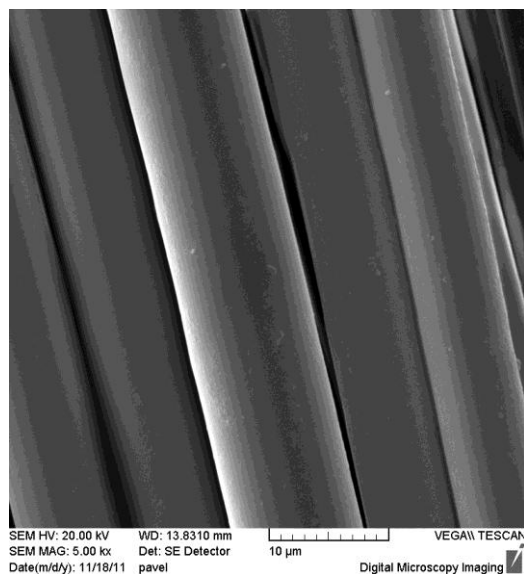
Na Obr. 40, Obr. 41, Obr. 42, Obr. 43 jsou znázorněny snímky čedičových vláken před a po 1 s, 5 s a 10 s modifikaci. Snímky jsou pořízené pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu se zvětšením 5000 \times , aby bylo názorně vidět, zda nebyla vlákna porušena plazmatem.

První tři snímky (Obr. 40, Obr. 41, Obr. 42) zobrazují modifikované vzorky. V porovnání s nemodifikovanými vlákny (Obr. 43) není patrný žádný rozdíl ve změně struktury vláken. Je opět patrné pouze znečištění vzorku způsobené, zřejmě vlivem nabití vzorku statickou elektřinou, při provádění mikroskopie. Žádný ze vzorků po modifikaci neměl narušený povrch vláken. Z toho lze usuzovat, že děje, které probíhaly na povrchu a uvnitř vláken, byli chemické povahy, protože vlákna nebyla mechanicky poškozena vlivem plazmového výboje.

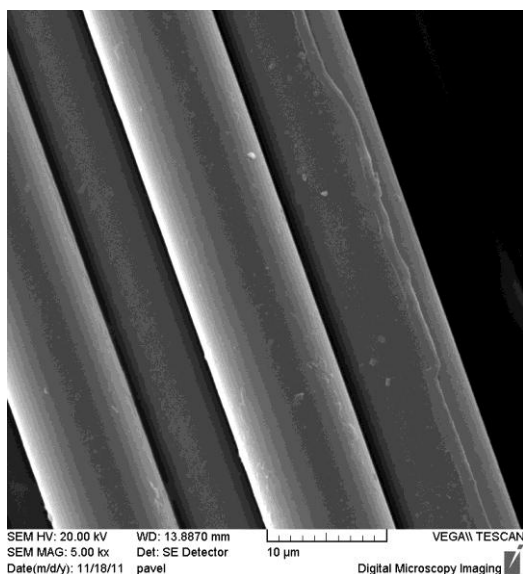
Z nulového porušení vláken vlivem použitého DBD výboje lze také usuzovat na správné nastavení parametrů použitého plazmatu a zařízení a tudíž i jeho vhodnosti pro průmyslové využití pro tyto typy materiálu.



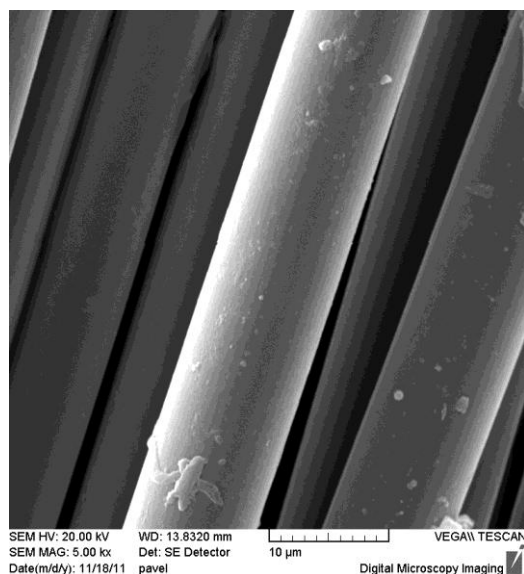
**Obr. 40: SEM snímek, Čedičová
vlákna, 1 s modifikace**



**Obr. 41: SEM snímek, Čedičová
vlákna, 5 s modifikace**



**Obr. 42: SEM snímek, Čedičová
vlákna, 10 s modifikace**

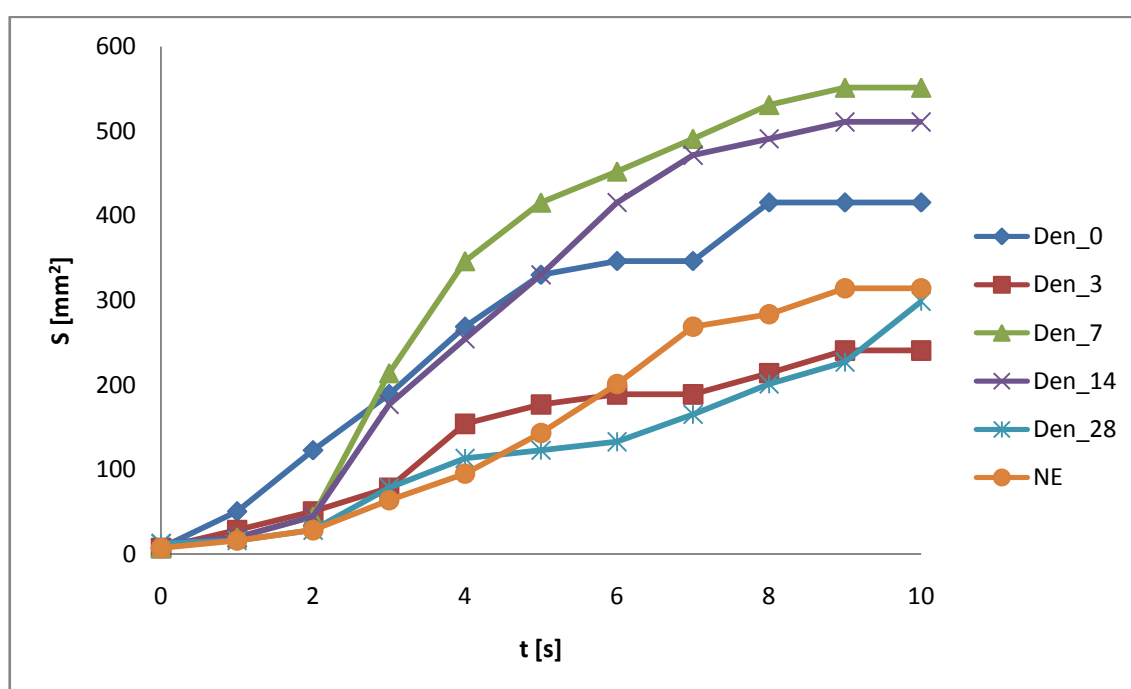


**Obr. 43: SEM snímek, Čedičová
vlákna, nemodifikováno**

3.3. Plazmová modifikace uhlíkové tkaniny

U uhlíkové tkaniny byla při měření vyhodnocována plocha stopy po kapce pouze v prvních 10 s od kápnutí roztoku na tkaninu. Důvodem bylo velmi zhoršené odčítání hodnot vlivem tmavosti uhlíkových vláken v kontrastu s barvou použitého roztoku.

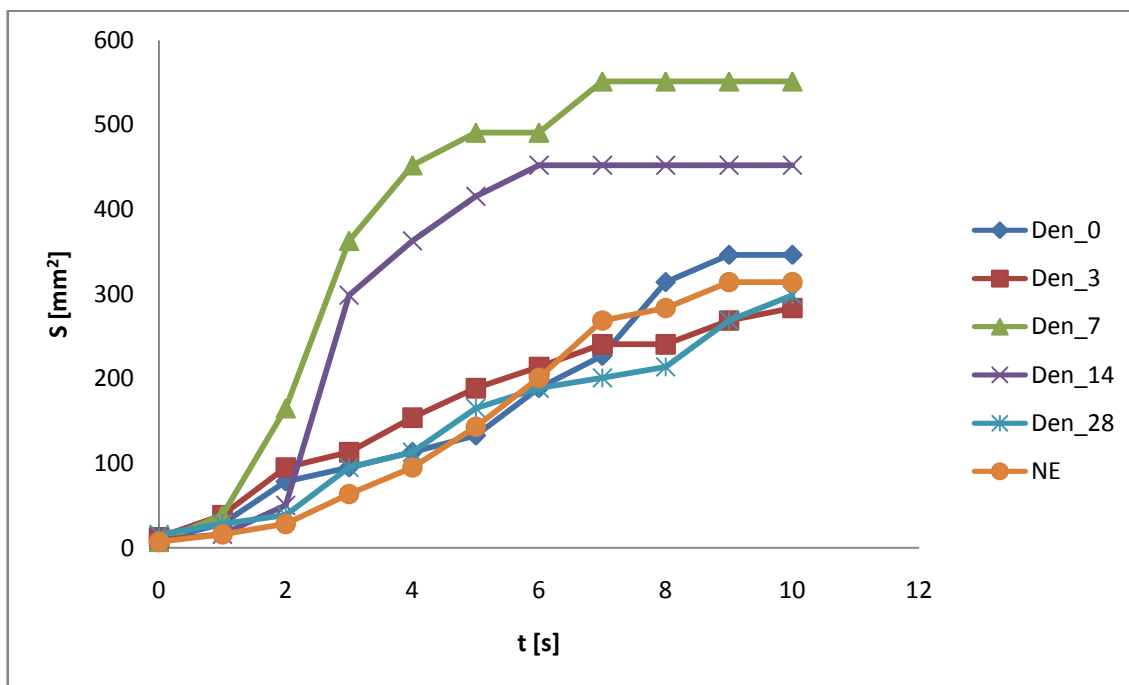
Při modifikaci uhlíkové tkaniny 1 s DBD plazmatem vykazoval vzorek ihned po modifikaci mírně zlepšené vlastnosti hydrofility. Zajímavým výsledkem bylo třetí den po modifikaci mírné hydrofóbní chování, což je vidět na Obr. 44. Plocha stopy po kapce byla o 30 % menší, než v případě nemodifikovaného vzorku. Sedmý den měření vykazoval modifikovaný vzorek nárůst hodnoty na dvojnásobek nemodifikované tkaniny. Po sedmém dni začaly hodnoty velikosti stopy po kapce v měřených dnech klesat, až se hodnota naměřená 28 den ustálila na přibližně shodné hodnotě, jakou vykazoval nemodifikovaný vzorek.



Obr. 44: Modifikace DBD uhlíkové tkaniny po dobu 1 s vyjádřené plochou stopy kapky v závislosti na čase

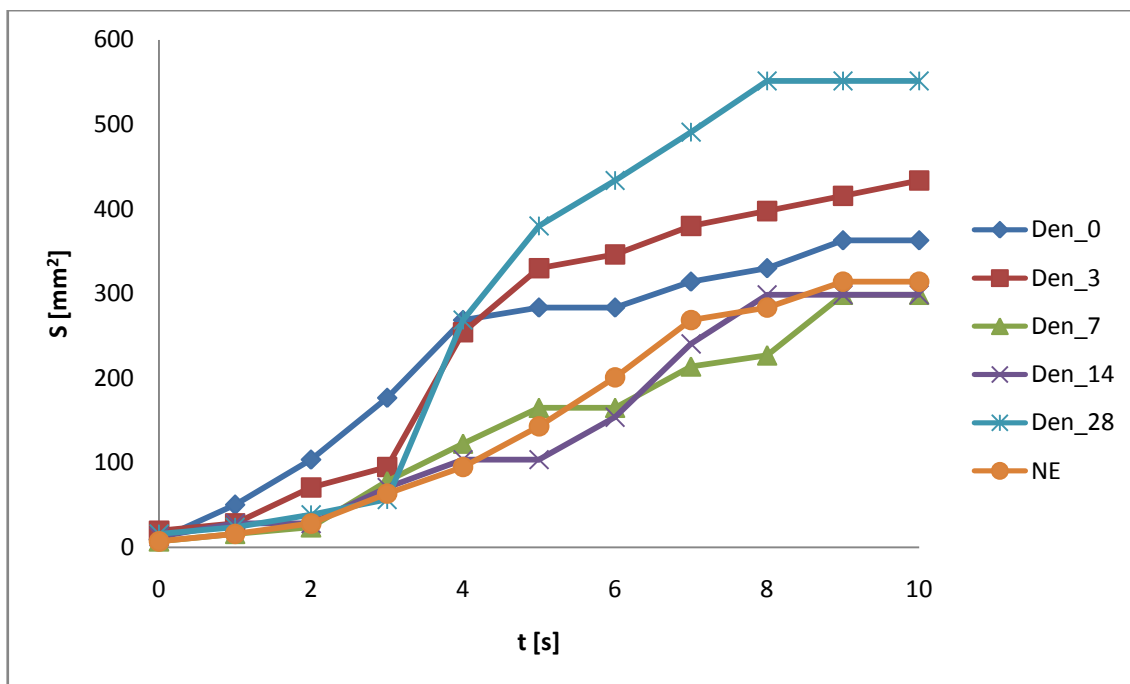
Podobné chování, jako u doby modifikace 1 s, vykazoval vzorek modifikován plazmou po dobu 5 s. Ve třech měřeních, ihned po modifikaci, třetí den a 28 den, měl vzorek stejné vlastnosti, jako nemodifikovaná uhlíková tkanina. To je

dobře vidět z Obr. 45. Při měření v sedmý den po modifikaci se hodnota zvýšila na dvojnásobnou plochu stopy po kapce vzhledem k nemodifikované mu vzorku. Čtrnáctý den ještě uhlíková tkanina vykazovala zvýšené hodnoty hydrofility, ale jen o 40% větší, než nemodifikovaný vzorek.



Obr. 45: Modifikace DBD uhlíkové tkaniny po dobu 5 s vyjádřené plochou stopy kapky v závislosti na čase

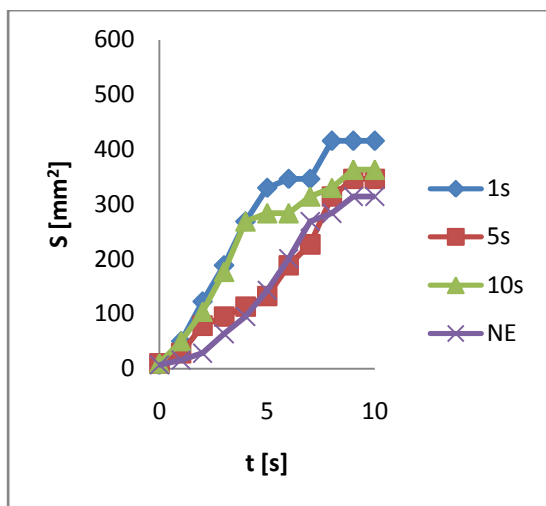
10 s modifikován vzorek měl oproti 1 s a 5 s modifikaci odlišné průběhy naměřených hodnot v jednotlivých dnech. Ihned po modifikaci se hodnota hydrofility mírně zvýšila a třetí den po modifikaci narostla na hodnotu o 40 % větší, než byla naměřena u nemodifikované uhlíkové textilie. Sedmý a ve 14. den nastal obrat a modifikovaná tkanina nevykazovala žádné zlepšené vlastnosti. Ve 28. Den modifikace ovšem došlo k neočekávanému zvýšení velikosti plochy stopy po kapce na dvojnásobek nemodifikované hodnoty.



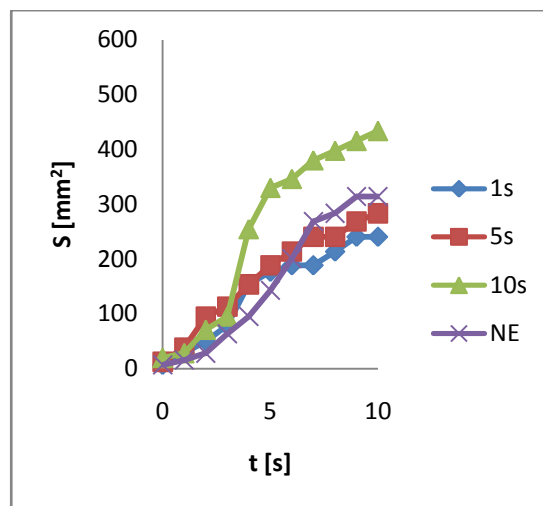
Obr. 46: Modifikace DBD uhlíkové tkaniny po dobu 10 s vyjádřené plochou stopy kapky v závislosti na čase

U plazmové modifikace uhlíkové tkaniny nedocházelo k tak výraznému růstu hydrofility, jako u čedičové nebo skelné tkaniny. Vlastnosti ve všech třech případech modifikace (1 s, 5 s, 10 s), byly velmi nestálé, jak je vidět z Obr. 47, Obr. 48, Obr. 49, Obr. 50, Obr. 51. V průběhu stárnutí bylo zaznamenáno nejstálější chování u 1 s a 5 s modifikace v sedmý a čtrnáctý den, jak je vidět na Obr. 49 a Obr. 50. V ostatních dnech měření byly hodnoty stejné jako u nemodifikovaného vzorku. U vzorku s 10 s modifikačním časem byl akorát třetí den a 28 den s různou hodnotou oproti nemodifikované uhlíkové tkanině.

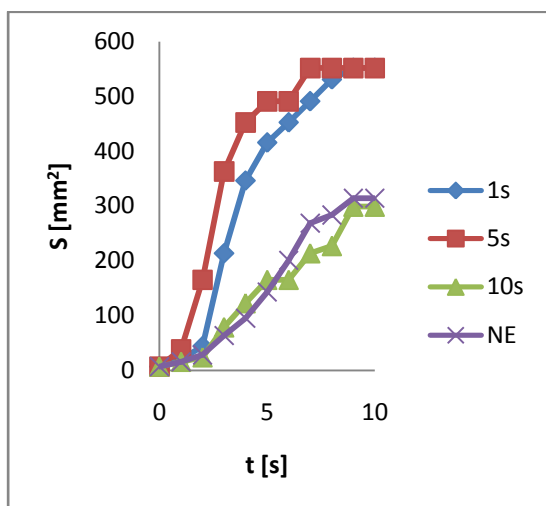
Z hlediska průmyslového zpracování uhlíkové tkaniny plazmatickou modifikací, není těmito časy upravený materiál vhodný. Bylo by dobré ověřit vlastnosti při delších modifikačních časech a při delší době stárnutí.



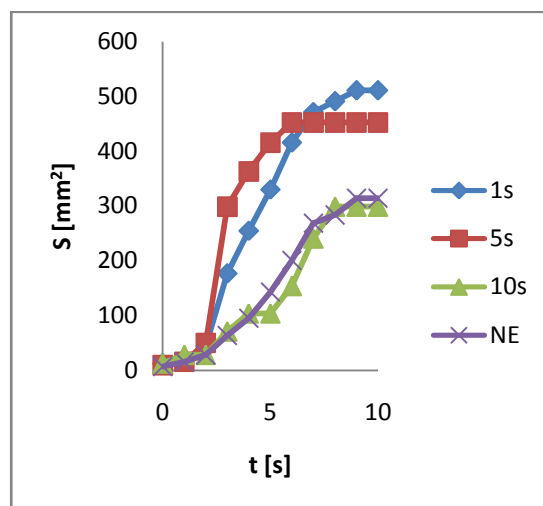
Obr. 47: Ihned po modifikaci



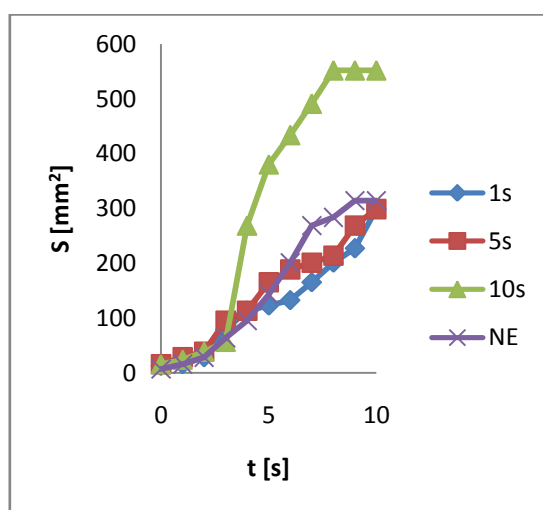
Obr. 48: Doba stárnutí – 3 dny



Obr. 49: Doba stárnutí – 7 dnů



Obr. 50: Doba stárnutí – 14 dnů



Obr. 51: Doba stárnutí – 28 dnů

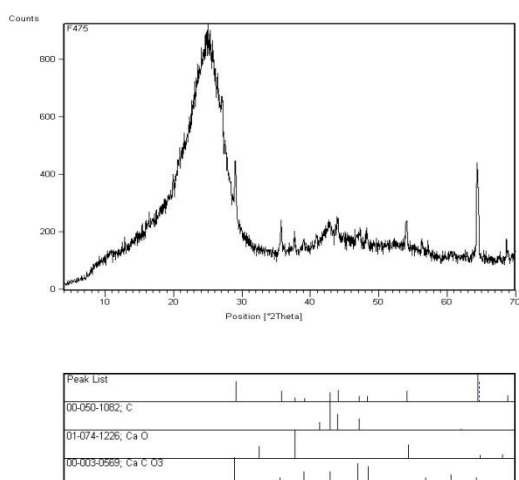
3.3.1. Hodnocení SEM, XRD a XRF uhlíkové tkaniny

3.3.1.1. XRD a XRF

U tohoto vzorku, na kterém byla provedena rentgenová difraktografie, jsou patrné malé difrakční linie, ale přesto bude převládat amorfní charakter. Vzhledem k povaze vzorku je téměř jisté, že díky přednostní orientaci dochází k posunu polohy difrakčních maxim. Uvedená kvalitativní analýza je tedy spíše orientační. Ve vzorku je možné nalézt stopy uhlíku, CaO a kalcitu. To je znázorněno na Obr. 52, kde je difraktogram s přiloženým peak listem.

Zjišťování chemického složení uhlíkové tkaniny bylo prováděno fluorescenční spektroskopií XRF a je uvedeno v tabulce (Obr. 53, hodnoty uvedeny v hmotnostních procentech). Ve složení převažuje hodnota uhlíku, která činí téměř 93 % hmotnosti. Dále výraznější je jenom hmotnostní procento SiO_2 a CaO.

XRD i XRF byly prováděny ve Výzkumném ústavu anorganické chemie v Ústí nad Labem.



Obr. 52: Difrakční diagram uhlíkové tkaniny a peak list

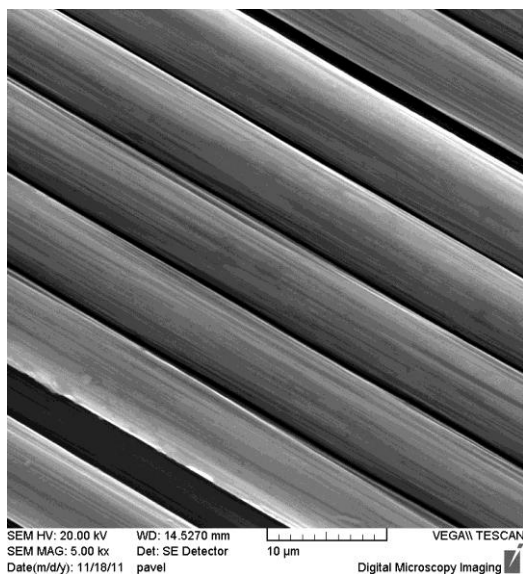
Na ₂ O	0,09
MgO	0,16
Al ₂ O ₃	0,92
SiO ₂	3,15
P ₂ O ₅	0,06
SO ₃	-
Cl	0,04
K ₂ O	0,03
CaO	1,65
TiO ₂	0,97
V ₂ O ₅	-
Cr ₂ O ₃	-
MnO ₂	-
Fe ₂ O ₃	0,01
C - dopočet	92,9

Obr. 53: Tabulka XRF analýzy - uhlík

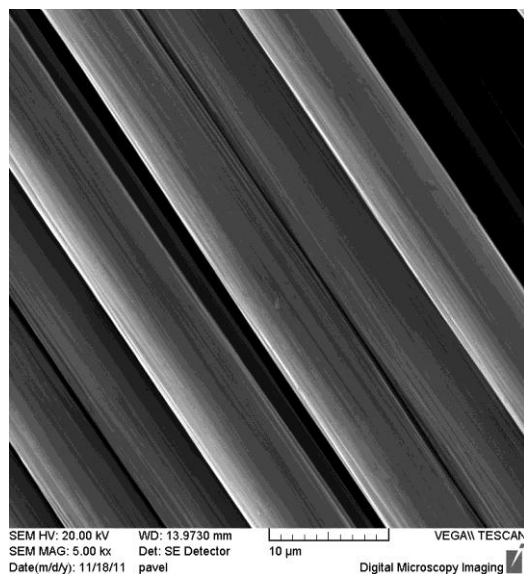
3.3.1.2. SEM

Struktura jednotlivých uhlíkových vláken je vidět na Obr. 54, Obr. 55, Obr. 56, Obr. 57, kde je znázorněn pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu. Tato analýza byla prováděna z důvodu zjištění použitého typu plazmatu na strukturu vláken.

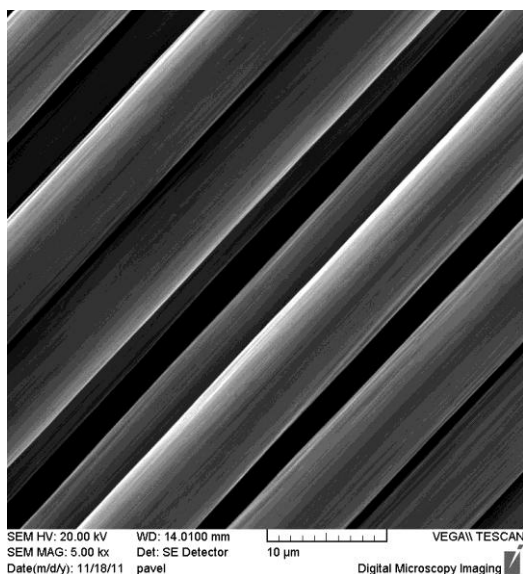
Na prvních třech snímcích (Obr. 54, Obr. 55, Obr. 56) jsou vidět modifikované vzorky v časech 1 s, 5 s a 10 s. Není na nich vidět patrný rozdíl v porovnání s Obr. 57, na němž je nemodifikované uhlíkové vlákno. Na vzorkách není patrné nabíjení statickou elektřinou, jako v předchozích případech u skelné a čedičové tkaniny. U plazmové modifikace uhlíkové tkaniny nebyl narušen povrch jednotlivých vláken. Z neporušení vláken plyne bezproblémové využití plazmatu k úpravě uhlíkové tkaniny, ale výsledky hydrofilicity po modifikaci nejsou stále ve velikosti ani v čase při stárnutí vzorků. Modifikovaná uhlíková tkanina, za takto nastavených podmínek DBD plazmatu, není vhodná k průmyslovému zpracování.



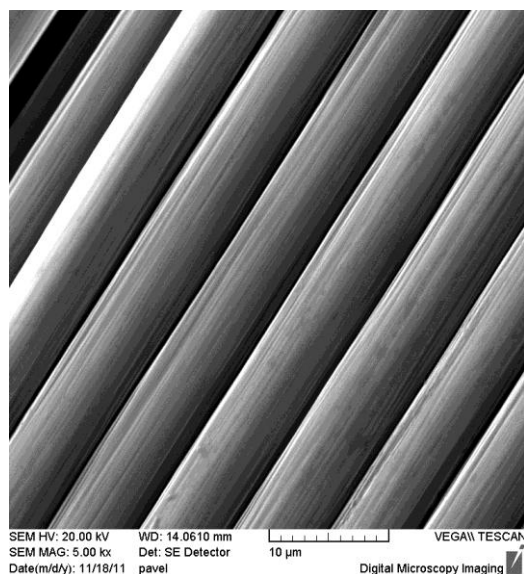
**Obr. 54: SEM snímek, Uhlíková
vlákna, 1 s modifikace**



**Obr. 55: SEM snímek, Uhlíková
vlákna, 5 s modifikace**



**Obr. 56: SEM snímek, Uhlíková
vlákna, 10 s modifikace**



**Obr. 57: SEM snímek, Uhlíková
vlákna, nemodifikováno**

4. Závěrečná diskuze dosažených výsledků a poznatků

Z dosažených výsledků při modifikaci DBD plazmatem, za námi zvolených podmínek, je patrné, že nejstálější vlastnosti vykazovala skelná tkanina, při 10 s modifikaci. V porovnání s čedičovou tkaninou s 5 s dobou modifikace má stálější vlastnosti během stárnutí, ale modifikovaná čedičová tkaniny vykazovala 5× – 6× větší stopu plochy po kapce, než vzorek nemodifikovaný. U skelné tkaniny s 10 s dobou modifikace byl nárůst trojnásobný oproti nemodifikované tkanině. To jsou hodnoty poloviční, než kterých dosáhla čedičová tkanina. Vlastnosti obou materiálů i jejich chemické složení jsou podobné. Avšak čedičové tkanina je až o 40% levnější a odolává teplotám až 800 °C oproti 400 °C u skelné tkaniny. Proto by modifikovaná čedičová tkanina, i přes mírně sníženou stabilitu během stárnutí, mohla najít vyšší uplatnění v průmyslu.

Modifikace uhlíkové tkaniny, v porovnání se zbylými dvěmi substráty, nebyla tolik efektivní, jak ve stabilitě, tak i ve velikosti nárůstu plochy stopy po kapce. Z toho lze vyvodit, že námi nastavené hodnoty DBD plazmatu a hodnoty doby modifikace, nebyly vhodné k ošetření uhlíkové tkaniny a je třeba pokračovat ve výzkumu vhodných podmínek pro úpravu uhlíkových tkanin atmosférickým DBD plazmatem.

Závěrem doporučuji pro uhlíkovou tkaninu experiment zopakovat se systematickou změnou parametrů DBD plazmatu a doby modifikace. Pro skelnou a čedičovou tkaninu doporučuji zkoumat ještě delší časy stárnutí, protože i měsíc po modifikaci stále hodnoty plochy stopy po kapce zůstávali stabilní a efekt modifikace nevymizel. Pro vysvětlení některých chemických dějů v procesu stárnutí doporučuji experimenty zopakovat s uchováním modifikovaných i nemodifikovaných substrátů v definovaném prostředí exsikátoru a provádět XPS analýzu v daných časových intervalech.

5. Použitá literatura

- [1]. **Chen, F.F.**, *Úvod do fyziky plazmatu*, Academia, Praha, 1984 (z angl. originálu: *Introduction to Plasma Physics*, Plenum Press, 1977).
- [2]. **Čech, J.**, *Porovnávací studium vlivů parametrů výboje na vlastnosti plazmatu koplanárního barierového výboje*, Masarykova univerzita, Brno, 2006.
- [3]. **Martišoviš, V.**, *Základy fyziky plazmy*, Univerzita Komenského, Bratislava, 2004.
- [4]. **Janča, J., Kudrle, V., Eliáš, M., (Zajíčková, L.)**, *Fyzika plazmatu I.*, Masarykova univerzita, Brno, 2003.
- [5]. **Jaššo, M.**, *Vliv plazmy na vlastnosti výstužných materiálů používaných při konstrukci plášťů*, PhD thesis, p.(20 – 32), KPaK FCHPT STU, Bratislava, 2004.
- [6]. **Pietsch, G.J., Gibalov, V.I.**, *The development of dielectric barrier discharges in gas gaps and on surfaces*, J. Phys. D: Appl. Phys., 2000, **33**: 2618-2636.
- [7]. **Ohtsu, Y., Shimazoe, T., Misawa, T., Fujita, H.**, *Influences of oxide material on high density plasma production using capacitively coupled discharge*, Thin Solid Films, 2006, **506-507**: 545-549.
- [8]. **Gherardi, N., Gouda, G., Gat, E., Ricard, A., Massines, F.**, *Transition from glow silent discharge to micro-discharges in nitrogen gas*, Plasma Sources Sci. Technol., 2000, **9**: 340-346.
- [9]. **Pietsch, G.J., Gibalov, V.I.**, *Dynamics of dielectric barrier discharges in complanar arrangements*, J. Phys. D: Appl. Phys., 2004, **37**: 2082-2092.
- [10]. [online] URL <http://www.pages.drexel.edu/~avc25/Presentations/3D_streamer_modeling_17_June_2004.pdf> [citováno 2006-05-19]
- [11]. [online] URL <<http://www.volny.cz/zkoriek/vlakna.pdf>> [citováno 2011-12-12]
- [12]. **Ptáčková, K.**, *Geometrické parametry kontinuálních čedičových vláken.*, Liberec: Diplomová práce, 2007, 68 s.
- [13]. **Rejmanová, L.**, *Využití odpadů krátkých čedičových vláken pro kompozitní materiály*, Liberec: Diplomová práce, 2009, 113 s.
- [14]. **Militký, J.**, *Přednášky: Textilní vlákna; Speciální vlákna*, Liberec: TU, 2005, 432 s.
- [15]. **Šrěpánková, J.**, *Využití pevnosti čedičových vláken ve svazku*, Liberec: Diplomová práce, 2008, 48 s.
- [16]. [online] URL <http://www.basaltex.cz/cedic/cedic_charakteristika_cz.htm> [citováno 2006-06-01]
- [17]. [online] URL <<http://www.basfiber.com/en/basfiber.shtml>>. [citováno 2009-11-09]

- [18]. **Menšíková, P.**, *Chemická odolnost skleněných a čedičových vláken*, Liberec: Diplomová práce, 2008, 61 s.
- [19]. **Cibochová, M.**, *Distribuce pevnosti čedičových vláken*, Liberec: Diplomová práce, 1997, 56 s.
- [20]. **Sedmínková, L.**, *Kompozitní materiály s čedičovou vláknennou výztuží*, Diplomová práce: Liberec, 2008, 103 s.
- [21]. **Sololenko, V.P., et. al.**, *Botogol graphite deposit and prospects of its usage*, Irkutsk (in Russian), 1947.
- [22]. **Lovzova, R.V.**, *Graphite anf alcalic rock of Botogol region*, Nauka, Moscow (in Russian), 1975.
- [23]. **Grégr, J.**, *Povrchové vlastnosti uhlíkových vláken*, Liberec: katedra chemie FP TU v Liberci, 2004.
- [24]. **Marsh, G.**, *Bigger blades – the carbon option*, Reinforced Plastics, 2002, **46** [3], 20 – 30 s.
- [25]. [online] URL <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/povrchova_energie_tuhe_latky.html>. [citováno 2011-12-28]
- [26]. [online] URL <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/povrch_tuhe_latky.html> [citováno 2011-12-28]
- [27]. [online] URL <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-002/ebook.html?p=hydrofilita> [citováno 2011-12-11]
- [28]. [online] URL <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-002/ebook.html?p=hydrofobicita> [citováno 2011-12-11]
- [29]. **Kříž, M.**, *Hydrofilita a hydrofobicita jako klíč k řízení vlastností povrchů*, Brno: Diplomová práce, 2009.
- [30]. **Derrick, O.N., Eiso, O.O., et al.**, *Determination of Contact Angle from Contact Area of Liquid Droplet Spreading on Solid Substrate*, AcademicDirect, 2007.
- [31]. **Verplack, N., Coffinier, Y., et al.**, *Wettability switching techniques on superhydrofobic surfaces*, Nanoscale Research Letters, 2007, **2**(12): 577-596.
- [32]. **Brdička, R., Dvořák, J.**, *Základy fyzikální chemie*, Academia, Praha, 1977.
- [33]. [online] URL <http://cs.wikipedia.org/wiki/Elektronový_mikroskop> [citováno 2011-12-06]
- [34]. [online] URL <http://cs.wikipedia.org/wiki/Rastrovací_elektronový_mikroskop> [citováno 2011-12-06]
- [35]. **Hájková, P.**, *Fotokatalytické účinky TiO₂ vrstev připravovaných plazmochemickou depozicí z plynné fáze, (PECVD)*, Liberec: Disertační práce, 2007, 107 s.

- [36]. [online] URL <<http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20060106/VlastnostiVlaken-prednaska2.pdf>> [citováno 2006-06-01]
- [37]. [online] URL <http://home.zf.jcu.cz/public/departments/kpu/vyuka/pu/skripta_geologie/web_cviceni/ls/cvic-06_ls.pdf> [citováno 2007-07-18]
- [38]. **Gogolková, K.**, *Rentgenová fluorescenční analýza*, Zlín: Diplomová práce, 2009, 66 s.
- [39]. [online] URL <www.rmi.cz/editor/image/analytika/pdf_cz_17.pdf> [citováno 2012-01-01]
- [40]. **Píchal J., Hollá D., Sláma J.**, *Treatment of Polyester Fabric in Atmospheric Dielectric Barrier Discharger Operated at Low Frequencies*, ČVUT, Praha, 2010.